



HAL
open science

Etude de la production de bio-huile par liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires et de leurs molécules modèles

Maxime Déniel

► **To cite this version:**

Maxime Déniel. Etude de la production de bio-huile par liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires et de leurs molécules modèles. Génie des procédés. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2016. Français. NNT : 2016EMAC0009 . tel-01469148

HAL Id: tel-01469148

<https://theses.hal.science/tel-01469148>

Submitted on 16 Feb 2017

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

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

Présentée et soutenue par :

Maxime Déniel

le lundi 7 novembre 2016

Titre :

Etude de la production de bio-huile par liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires et de leurs molécules modèles

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

Unité de recherche :

Centre RAPSODEE, CNRS - UMR 5302, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux

Directeur/trice(s) de Thèse :

Professeur Jacques Fages

Dr Elsa Weiss-Hortala

Jury :

Wolter Prins, Professeur, Université de Ghent, Rapporteur

Yves Schuurman, Directeur de recherche, Université de Lyon 1, Rapporteur

Jack Legrand, Professeur, Université de Nantes, Président

Luca Fiori, Professeur associé, Université de Trento, Examineur

Jacques Fages, Professeur, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Directeur de thèse

Elsa Weiss-Hortala, Maître assistant, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Co-directrice de thèse

Geert Haarlemmer, Chercheur, CEA Grenoble, Encadrant de thèse

Anne Roubaud, Chercheur, CEA Grenoble, Co-encadrante de thèse

**Étude de la production de bio-huile par
liquéfaction hydrothermale de résidus
agroalimentaires et de leurs molécules modèles**

Manuscrit de thèse – Maxime Dénier

« Chaque génération, sans doute, se croit vouée à refaire le monde. La mienne sait pourtant qu'elle ne le refera pas. Mais sa tâche est peut-être plus grande. Elle consiste à empêcher que le monde se défasse. »

Albert Camus, Discours de réception du prix Nobel de littérature, 1957

Remerciements

Parmi les exercices et épreuves qui mènent à l'aboutissement d'un travail de thèse, l'écriture des remerciements doit compter parmi les plus périlleux, tant il est nécessaire de choisir les mots justes afin de rendre compte, exactement, de la gratitude que je ressens envers l'ensemble des personnes qui y ont contribué.

En premier lieu, je tiens à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail, à travers la lecture de ce manuscrit et la soutenance. Le professeur Jack Legrand qui a présidé le jury, le professeur Wolter Prins et le docteur Yves Schuurman qui ont officié en tant que rapporteurs, et le docteur Luca Fiori. Je n'oublie pas non plus la seconde moitié du jury, mon équipe encadrante : Geert, Anne, Jacques et Elsa. Les prochains remerciements sont pour vous, et cela commencera par un « Merci ! » général.

Geert, il m'est important de te remercier pour l'ensemble du travail que nous avons accompli ensemble au cours de ces trois années. Ta capacité à te rendre disponible, ta curiosité scientifique et ton sens critique aiguisé ont été pour moi autant de vecteurs de réussite. Cette thèse ne serait sans doute pas aussi aboutie sans l'aide de tes conseils, suggestions et des nombreuses discussions qui ont ponctué ces trois ans. Merci aussi de la confiance que tu as su m'accorder tout au long du travail, qui m'a permis de m'approprier pleinement la thèse.

Anne, je t'adresse également mes fervents remerciements pour tes précieux et toujours pertinents conseils, qui m'ont aidé à aller plus loin dans la réflexion. Je n'oublie pas non plus nos virées à Cadarache, en visite chez nos collègues, avec à la clé des discussions toujours intéressantes et une ouverture des perspectives. Enfin, je garde aussi un excellent souvenir de la préparation des apéritifs musicaux pour les repas de Noël du laboratoire.

Jacques, je veux te remercier d'avoir été le directeur de cette thèse. Bien que tu en aies pris la direction peu avant son commencement, ton implication, ta réactivité et ton expertise scientifique m'ont été très précieuses au cours de ces trois années. Je garde un excellent souvenir du travail en commun, et te remercie également de l'opportunité que tu m'as donnée d'élargir mes perspectives en participant à l'école d'été de Glasgow.

Elsa, je commencerai par te remercier pour ta gentillesse et ta disponibilité à toute épreuve. Malgré la distance Grenoble-Albi, ton implication dans mon travail a fait beaucoup pour l'aboutissement de cette thèse, à la fois professionnellement et personnellement. Je veux aussi souligner ta curiosité et ton expertise scientifique, qui m'ont beaucoup aidé lors de la rédaction des publications et du manuscrit. Enfin, je veux te remercier de m'avoir impliqué dans le staff de *WasteEng*, dont je garde un excellent souvenir.

Je souhaite aussi adresser des remerciements chaleureux à l'ensemble des équipes Biomasse du CEA-LITEN (LTCB et LPB réunis). Vous êtes une très belle équipe, et ce fut un plaisir de passer ces trois années au laboratoire. (Je vais essayer de n'oublier personne dans ce qui suit, mais un oubli serait involontaire !). Merci Serge et Isabelle, mes chefs de laboratoire, qui ont permis un bon déroulement de la thèse. Un merci tout particulier aux techniciens avec qui j'ai travaillé, et sans qui rien n'aurait été possible : vous avez été merveilleux, toujours disponibles et compréhensifs (même sur mes expériences et demandes les plus farfelues !). Julien, qui m'a formé à Aphrodite et sorti de situations inextricables plus de fois que je ne saurais compter (j'ai la foi, Hydroliq tournera !); Sébastien, à qui j'en ai fait voir de toutes les couleurs avec mes huiles ; et enfin Hélène. Merci spécial pour toi, Hélène, non seulement pour le travail ensemble mais aussi pour ta bienveillance

et toutes nos discussions, très précieuses à bien des égards. Je veux aussi remercier la *team* du M30, qui m'a offert un soutien important durant ces trois ans. Par ordre de proximité avec mon bureau, merci à Thierry C. pour ta bonne humeur constante, merci à Maguelone (bon courage avec le Karl-Fisher, j'en ai fini !), merci à Guillaume pour Marvel, Star Wars, la théorie musicale, l'épistémologie (et j'en passe...), merci à Françoise, merci à Marc pour la musique, et merci à Capucine pour le premier contact qui a permis mon recrutement et tous les précieux conseils qui ont suivi. N'étant pas sectaire, je tiens aussi à remercier les collègues locataires des autres bâtiments (10.23 et 10.05). Dans le désordre, merci à Gilles, Thierry M., Muriel, Marine (je suis toujours intéressé par une guitare *handmade* !), Karine, P-A, Christèle, Philippe, Snoop, Boris (non, tu n'auras pas ma Gibson !), Pierre et ses *castelleries*TM, et Sylvie. J'ai aussi une pensée toute particulière pour les *Biomass Brothers*, déjà cités et qui se reconnaîtront, avec qui j'ai eu la joie de jouer à l'occasion des repas de Noël.

Merci aussi à mes illustres prédécesseurs et à mes (non moins illustres) successeurs thésards. Emanuela avec qui j'ai eu le plaisir de partager le bureau dans les premiers moments de la thèse ; Marion et sa joie de vivre ; Joseph pour des discussions toujours passionnantes ; Elvira pour toutes nos conversations existentielles et théâtrales ; Michael pour les apéros et tout le reste ; Lucia et son rire communicatif ; Clément et Maria (bon courage pour la fin de thèse, vous verrez ce n'est que du bonheur !). Une pensée aussi pour les alternants et stagiaires avec qui j'ai eu le plaisir de travailler : Julien, Marine, Nathalie et Suzanne. Je veux aussi remercier les autres « non-permanents » qui ont croisé ma route et dont je garde un excellent souvenir : Sofia, Florian, Mathilde, Sofien, Chamseddine, Maïté, Clément, Grigorios, Carolina, Oscar...Merci aussi à Céline et Jonathan, membres temporaires de l'équipe hydrothermale, qui m'ont accueilli et guidé durant les premiers mois de thèse.

Je veux aussi remercier l'ensemble des partenaires du projet LiqHyd, croisés en comités de pilotage, dont les remarques m'ont permis d'envisager mon travail dans un cadre plus large.

J'ai aussi une pensée pour toute la troupe du Créarc et notre metteur en scène Fernand, avec qui j'ai eu la chance de vivre une expérience humaine particulièrement forte et enrichissante en tant qu'Herschele.

Je veux aussi remercier les copains de l'ENSIACET pour tous les week-ends passés ensemble, en visite chez les uns et les autres. Ces moments se sont révélés précieux pour le maintien du moral pendant la thèse. Donc merci à Ludo, Camille, Robin, Charlotte, Rafa, Laurine, Alexis, Laurène, Jérémy, Amélie D., Élise, JB, Amélie T., Matthieu. Longue vie à nous ! Une grosse pensée aussi pour tous les copains bretons qui sont là depuis tant d'années, et que je n'ai que trop rarement vus durant ces trois années : il est l'heure de rattraper le temps perdu !

Pour terminer, je veux remercier toute ma famille, qui m'a fourni un soutien inébranlable depuis tant d'années. Merci Papa et Maman, qui m'avez toujours soutenu dans mes choix et inculqué le goût de l'effort, cette thèse est autant vôtre que mienne. Merci à ma petite sœur, Noémie, qui m'a toujours accompagné dans les épreuves et qui fait ma fierté. Il n'y a pas de mots pour décrire l'amour que j'ai pour toi. J'ai également une pensée émue pour mes grands-parents, que j'espère avoir rendus fiers. Merci à mon frère d'adoption/meilleur ami/coloc, Rafael, pour ton amitié inconditionnelle et tout ce que tu m'as apporté depuis la prépa (*Bisous, call me* !). Je veux aussi remercier ma deuxième famille, Le Coadou et Teillamon, pour votre soutien et la place que vous m'avez faite dans vos vies. Je terminerai par te remercier, Laurine, pour ton amour, parce que je n'y serais jamais arrivé sans ton soutien, et parce que chaque jour tu fais de moi une meilleure personne.

Maxime

Table des matières

Remerciements.....	1
Table des matières.....	5
Introduction.....	9
Chapitre 1 : État de l'art	17
1. Nature et composition des résidus agroalimentaires.....	17
1.1. Fibres.....	17
1.2. Protéines.....	19
1.3. Lipides.....	20
1.4. Exemples d'autres molécules composant les résidus agroalimentaires.....	21
1.5. Espèces inorganiques.....	22
2. Les modes de traitement et de valorisation des résidus agroalimentaires.....	24
2.1. Traitement et valorisation des résidus agroalimentaires : situation actuelle.....	24
2.2. La valorisation matière des résidus agroalimentaires.....	26
2.3. La valorisation énergétique des résidus agroalimentaires.....	26
3. La liquéfaction hydrothermale.....	29
3.1. Les procédés hydrothermaux.....	29
3.2. La liquéfaction hydrothermale : définition et principaux facteurs d'influence.....	31
4. Conversion hydrothermale des molécules modèles des résidus agroalimentaires.....	38
4.1. Réactivité hydrothermale des composés purs.....	38
4.2. Réactivité des mélanges de composés modèles.....	48
4.3. Résumé.....	52
5. Développement et applications de la liquéfaction hydrothermale aux résidus agroalimentaires.....	54
5.1. Applications à l'échelle du laboratoire.....	54
5.2. Les procédés à l'échelle pilote et semi-industrielle.....	59
5.3. Principaux verrous du développement de la liquéfaction hydrothermale.....	65
6. Conclusion et objectifs de la thèse.....	68
Chapitre 2 : Matériels et méthodes.....	71
1. Ressources et composés modèles étudiés.....	71
1.1. Résidus agroalimentaires étudiés.....	71
1.2. Composés modèles étudiés.....	74
2. Dispositifs expérimentaux de liquéfaction hydrothermale.....	76
2.1. Dispositifs expérimentaux : autoclaves batch de la plateforme Aphrodite.....	76
2.2. Procédure expérimentale de liquéfaction hydrothermale.....	77
3. Techniques analytiques.....	80
3.1. Analyse de la phase gazeuse par micro-chromatographie en phase gazeuse.....	80
3.2. Analyse de la composition moléculaire de la bio-huile et de la phase aqueuse par GC-MS.....	81

3.3.	Dosage des acides organiques et du sodium dans les phases aqueuses par chromatographie ionique .	82
3.4.	Dosage des composés phénoliques, des acides gras et des produits de conversion des sucres et des acides aminés par HPLC-UV	84
3.5.	Mesure d'humidité des produits	87
3.6.	Analyses élémentaires	88
3.7.	Mesure du pouvoir calorifique de la bio-huile et du char par bombe calorimétrique.....	90
3.8.	Mesure de la volatilité des bio-huiles par thermogravimétrie	91
3.9.	Autres techniques analytiques	92
4.	Exploitation des résultats	96
4.1.	Calcul des rendements.....	96
4.2.	Calcul de la distribution du carbone entre les phases	97
4.3.	Calcul de la récupération d'énergie dans la bio-huile.....	99
4.4.	Calcul de la récupération de sodium en phase aqueuse	99
4.5.	Présentation de la méthodologie de plans d'expérience de mélange et des outils mathématiques associés	99
5.	Conclusion.....	106
Chapitre 3 : Étude de la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en autoclave batch		107
1.	Influence des paramètres opératoires sur la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis	107
1.1.	Influence de la température opératoire.....	108
1.2.	Influence du temps de palier de température.....	110
1.3.	Influence de la concentration de biomasse.....	112
1.4.	Influence de l'ajout d'un additif : l'hydroxyde de sodium NaOH.....	115
2.	Caractérisation de la bio-huile.....	120
2.1.	Evaluation de la volatilité par analyse thermogravimétrique	120
2.2.	Composition moléculaire de la bio-huile par analyse GC-MS.....	121
2.3.	Détermination de propriétés physico-chimiques	123
2.4.	Comparaison des propriétés de la bio-huile avec les spécifications de différents combustibles commerciaux	125
3.	Influence du recyclage de la phase aqueuse sur la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis	128
3.1.	Influence du recyclage de la phase aqueuse sur la récupération des produits de liquéfaction hydrothermale	128
3.2.	Evolution de la composition de la phase aqueuse au cours des essais de recyclage	131
3.3.	Evolution de la qualité de la bio-huile au cours des essais de recyclage	133
4.	Conclusion.....	138
Chapitre 4 : Etude des mécanismes réactionnels impliqués dans la conversion hydrothermale de composés modèles des résidus agroalimentaires.....		141
1.	Méthodologie : choix des composés modèles, plans d'expériences de mélanges.....	141
1.1.	Choix des composés modèles étudiés à partir de la caractérisation des drêches de cassis	141
1.2.	Choix des points expérimentaux : rappel des plans d'expériences de mélange	144
2.	Conversion hydrothermale des monomères modèles	146

2.1.	Conversion hydrothermale de monosaccharides : glucose et xylose	146
2.2.	Conversion hydrothermale d'un acide aminé : l'acide glutamique	152
2.3.	Conversion hydrothermale d'un monomère méthoxyphénol : le guaiacol	157
2.4.	Conversion hydrothermale d'un acide gras : l'acide linoléique	161
2.5.	Conclusion sur les monomères modèles	164
3.	Conversion hydrothermale de mélanges complexes de monomères modèles : mélanges binaires, ternaires et quaternaires	165
3.1.	Mélanges binaires	165
3.2.	Mélanges ternaires	174
3.3.	Mélanges quaternaires.....	176
4.	Conversion hydrothermale de plusieurs mélanges modèles des drêches de cassis : représentativité qualitative des produits	178
4.1.	Présentation des mélanges modèles	178
4.2.	Comparaison de la composition moléculaire des produits de conversion hydrothermale des mélanges modèles avec le cas réel des drêches de cassis	179
5.	Conclusion : présentation du schéma réactionnel.....	183
Chapitre 5 : Modélisation des rendements de liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires		185
1.	Conversion hydrothermale de plusieurs mélanges modèles des drêches de cassis : représentativité des rendements	185
1.1.	Rappel des mélanges modèles	185
1.2.	Comparaison des rendements de conversion hydrothermale des mélanges modèles avec le cas réel des drêches de cassis.....	186
2.	Etablissement de corrélations à partir de la conversion hydrothermale des monomères modèles	188
2.1.	Rappel des résultats expérimentaux	188
2.2.	Présentation des corrélations obtenues.....	190
3.	Etablissement de corrélations à partir de la conversion hydrothermale de monomères et de polymères modèles	192
3.1.	Rappel des résultats expérimentaux	192
3.2.	Présentation des corrélations obtenues.....	193
4.	Sélection et validation des corrélations.....	195
4.1.	Présentation des points de comparaison et résultats expérimentaux associés	195
4.2.	Comparaison des résultats des corrélations avec les résultats expérimentaux des mélanges modèles	196
4.3.	Comparaison des résultats des corrélations avec les résultats expérimentaux de résidus agroalimentaires réels	198
4.4.	Résumé et validation des corrélations.....	202
5.	Conclusion.....	209
Conclusions et perspectives		211
Conclusions		211
Perspectives du travail		215
Annexe A : Bibliographie		217
Annexe B : Liste des figures		235

Annexe C : Liste des tableaux	243
Annexe D : Liste des abréviations.....	247
Annexe E : Résumé des résultats expérimentaux.....	249
1. Liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis	249
2. Liquéfaction hydrothermale des composés modèles	253
3. Liquéfaction hydrothermale d'autres résidus agroalimentaires (300 °C, 60 min)	258
Annexe F : Identification des produits de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis (chapitre 3 et chapitre 4)	259
1. Composition moléculaire de la bio-huile de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis (300 °C, 60 min).....	259
2. Composition moléculaire de la phase aqueuse de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis (300 °C, 60 min)	264
3. Essais de recyclage de la phase aqueuse : composition moléculaire des phases aqueuses de liquéfaction hydrothermale.....	270
4. Essais de recyclage de la phase aqueuse : composition moléculaire des bio-huiles	273
Annexe G : Identification des composés de liquéfaction hydrothermale des composés modèles (chapitre 4)	277
1. Cas des monomères modèles individuels.....	277
1.1. Monosaccharides : glucose et xylose	277
1.2. Acide glutamique	287
1.3. Guaiacol.....	288
1.4. Acide linoléique.....	289
2. Cas des mélanges binaires et ternaires	291
2.1. Mélange Glucose-Acide glutamique.....	291
2.2. Mélange Glucose-Guaiacol	293
2.3. Mélange Glucose-Acide linoléique.....	294
2.4. Mélange Acide glutamique-Guaiacol	296
2.5. Mélange Acide glutamique-Acide linoléique.....	296
2.6. Mélange Guaiacol-Acide linoléique	297
2.7. Mélange Glucose-Acide glutamique-Acide linoléique.....	298
3. Cas des mélanges modèles (mélange 1 et mélange 2)	299
3.1. Mélange 1 (monomères modèles uniquement).....	299
3.2. Mélange 2 (monomères modèles et polymères)	300

Introduction

Parmi les nombreux défis auxquels font face les sociétés actuelles, l'accès à l'énergie fait figure d'enjeu capital. Il est étroitement lié à l'Indice de Développement Humain (IDH) d'une population, notamment parce que l'accès à l'énergie permet d'assurer l'accès aux soins et à l'éducation [1]. Depuis les débuts de l'ère industrielle, la demande énergétique mondiale n'a cessé d'augmenter, du fait du développement économique des pays associé à une importante croissance démographique (Figure 1). Paradoxalement, la grande majorité de l'énergie consommée dans le Monde est issue de l'exploitation de gisements limités, principalement d'origine fossile (pétrole, gaz et charbon). Comme l'illustre la Figure 1, les énergies fossiles représentent aujourd'hui environ 67 % de la consommation énergétique mondiale. Ce pourcentage est encore plus élevé pour l'énergie primaire.

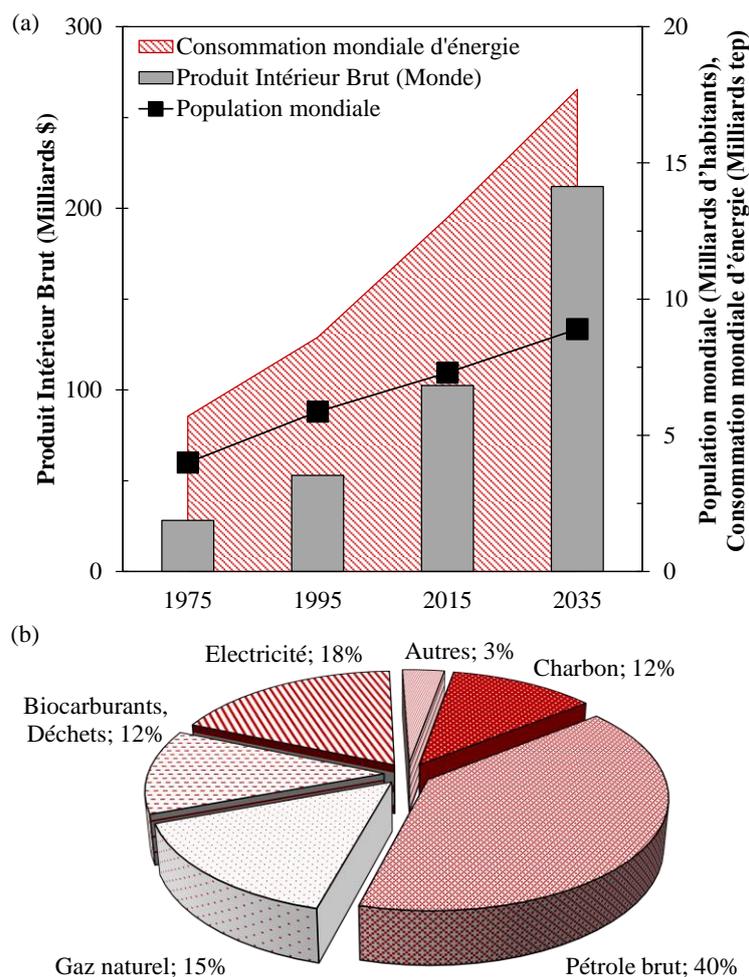


Figure 1. (a) Evolution de la consommation mondiale d'énergie (tep : tonne d'équivalent pétrole), du Produit Intérieur Brut mondial et de la population mondiale entre 1975 et 2035, et (b) répartition de la consommation finale d'énergie dans le monde en 2013 (d'après [2, 3])

Les énergies fossiles sont considérées comme non-renouvelables, car leur vitesse de consommation par les activités humaines est aujourd'hui bien plus importante que leur vitesse de formation naturelle. Ainsi, les énergies fossiles sont limitées et leur exploitation rapide par l'Homme mène inéluctablement à leur raréfaction.

En 2013, l'état des réserves prouvées était estimé à 53 ans pour le pétrole, 55 ans pour le gaz naturel et 113 ans pour le charbon et ses dérivés (ex : bitumineux et anthracite) [4]. L'utilisation des énergies fossiles est également responsable d'importantes émissions de gaz à effet de serre, dont le CO₂, à l'origine de conséquences climatiques [5]. Dans ce contexte, ces dernières années ont vu apparaître un nombre croissant de décisions politiques, de réglementations et de mécanismes incitatifs afin de réduire la part des énergies fossiles dans le mix énergétique mondial, au profit d'alternatives renouvelables. C'est notamment le sens de l'accord de Paris adopté dans le cadre de la COP21 en décembre 2015, visant à limiter l'augmentation de la température mondiale en dessous de 2 °C d'ici à 2100 [6]. Un autre argument favorable à la généralisation des énergies renouvelables concerne l'indépendance énergétique des pays. En effet, les ressources fossiles sont réparties de manière inéquitable géographiquement, et leurs cours est sujet à des fluctuations importantes en fonction de la situation économique et géopolitique. Ainsi, l'implémentation des énergies renouvelables doit permettre de réduire la dépendance envers les importations d'énergies fossiles. L'objectif est de pouvoir maintenir une activité économique dynamique, tout en intégrant la nécessité d'un développement durable.

Aujourd'hui relativement peu développées et utilisées en complément des ressources fossiles, la part des énergies renouvelables dans la production d'énergie primaire est amenée à grandir. Les énergies renouvelables se catégorisent en cinq classes principales : la biomasse, l'énergie éolienne, la géothermie, l'énergie hydroélectrique et l'énergie solaire. Actuellement, la biomasse est le vecteur énergétique renouvelable le plus utilisé (Figure 1) : elle permet de produire de la chaleur, de l'électricité ou encore des biocarburants. Parmi les sources renouvelables citées ci-dessus, la biomasse est notamment la seule capable de produire des biocarburants liquides substituables aux carburants fossiles actuels. Le terme de biomasse est utilisé pour désigner l'ensemble de la matière organique d'origine végétale ou animale. Elle inclut notamment les produits, déchets et résidus agricoles et sylvicoles, ainsi que les déchets et résidus organiques industriels. La biomasse est considérée comme une source d'énergie renouvelable car elle présente un bilan neutre par rapport au CO₂. En effet, le CO₂ libéré lors de la combustion a préalablement été absorbé lors de la photosynthèse. Largement disponible partout dans le monde, la biomasse présente l'avantage d'être une source de carbone non-fossile. Cependant, elle ne peut être considérée comme renouvelable qu'à la condition d'une gestion raisonnée des stocks. En général, trois générations de biocarburants sont distinguées :

- Les biocarburants de première génération utilisent soit des plantes oléifères (ex : tournesol), soit des plantes sucrières (ex : canne à sucre) ou riches en amidon (ex : maïs) afin de produire respectivement du biodiesel et du bioéthanol.
- Les biocarburants de deuxième génération utilisent la biomasse lignocellulosique afin de produire des biocarburants. Contrairement à la première génération, c'est la partie non-alimentaire de la plante qui est ici utilisée, et en particulier les résidus agricoles. Ceci permet de s'affranchir de la compétition avec l'usage alimentaire des plantes, souvent reproché à la première génération de biocarburants.
- Les biocarburants de troisième génération sont principalement produits à partir de micro-algues.

La première génération de biocarburants entrant en concurrence directe avec l'alimentation humaine et animale, l'intérêt se porte aujourd'hui sur le développement des biocarburants de deuxième et troisième génération. Alors que la troisième génération se focalise principalement sur l'utilisation de micro-algues, la

production de biocarburants renouvelables à partir de résidus agricoles et agroalimentaires s’inscrit plutôt dans le cadre de la deuxième génération.

Parmi les sources de biomasse au niveau mondial, les résidus agroalimentaires représentent un gisement important de matière organique valorisable. En effet, les industries agroalimentaires produisent des déchets et coproduits tout au long de la chaîne logistique de l’alimentation humaine et animale. Ces résidus se répartissent globalement en deux catégories : les résidus de « pré-consommation » et de « post-consommation ». Les premiers sont plutôt liés aux procédés de production, tandis que les seconds sont très en lien avec les habitudes des consommateurs. A l’échelle mondiale, l’ensemble des déchets agroalimentaires est estimé annuellement à 1,6 milliards de tonnes, soit près d’un tiers de la production mondiale pour l’alimentation humaine [7]. Comme l’illustre la Figure 2, les résidus agroalimentaires sont majoritairement produits en amont de la consommation, et peuvent représenter jusqu’à plus de la moitié de la matière initiale. En fonction du secteur industriel et de l’étape de la chaîne logistique, la nature et la proportion de déchets générés varie. Des estimations de gisement au niveau mondial ont été données récemment par Matharu *et al.* [8].

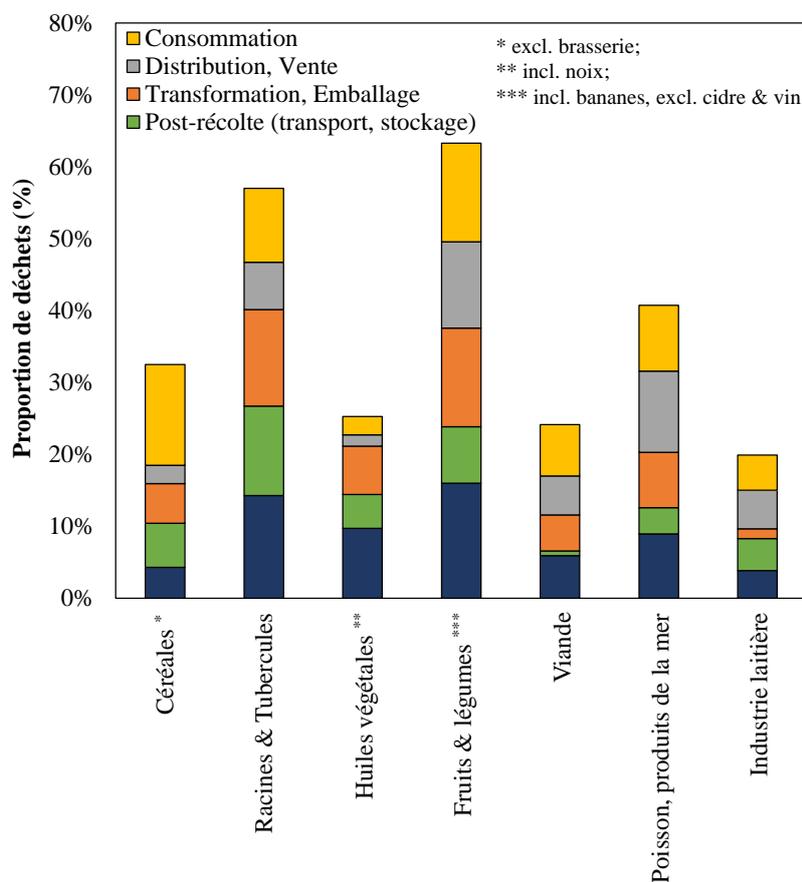


Figure 2. Répartition des déchets agroalimentaires par secteur et par étape de la chaîne logistique [9]

A l’échelle de la France, la production annuelle totale de déchets est estimée à près de 345 millions de tonnes en 2012, dont 3,3 % correspondent à des déchets dangereux (ex : déchets chimiques). Parmi les déchets non dangereux, il est possible de distinguer les déchets minéraux des déchets non minéraux. La production annuelle de déchets non dangereux non minéraux est estimée à 93,1 millions de tonnes pour l’année 2012, dont environ 8 % correspondent aux résidus des industries agroalimentaires (Figure 3).

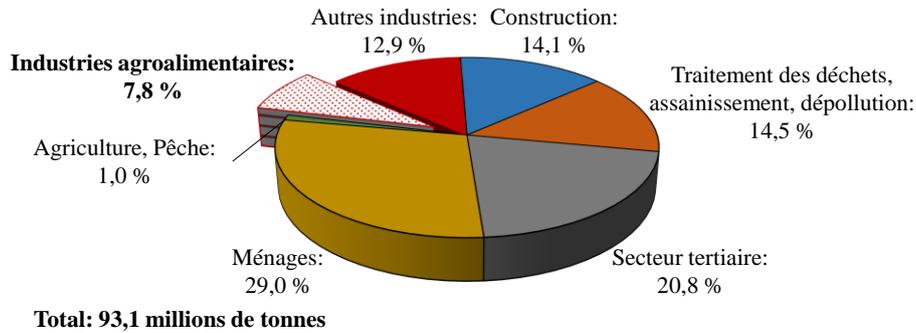


Figure 3. Répartition de la production de déchets non dangereux non minéraux en 2012 [10, 11]

Comme l'illustre la Figure 4, les résidus agroalimentaires sont principalement formés de matières organiques d'origine végétale ou animale, et de boues (boues d'épuration, effluents non dangereux). Une faible proportion des déchets de cette industrie correspond aux déchets banals (ex : bois, verre, carton...) et aux déchets ponctuels (ex : équipements hors d'usage), qui ne seront pas pris en compte dans cette étude. En France, quatre secteurs principaux génèrent 75 % de l'ensemble des déchets agroalimentaires.

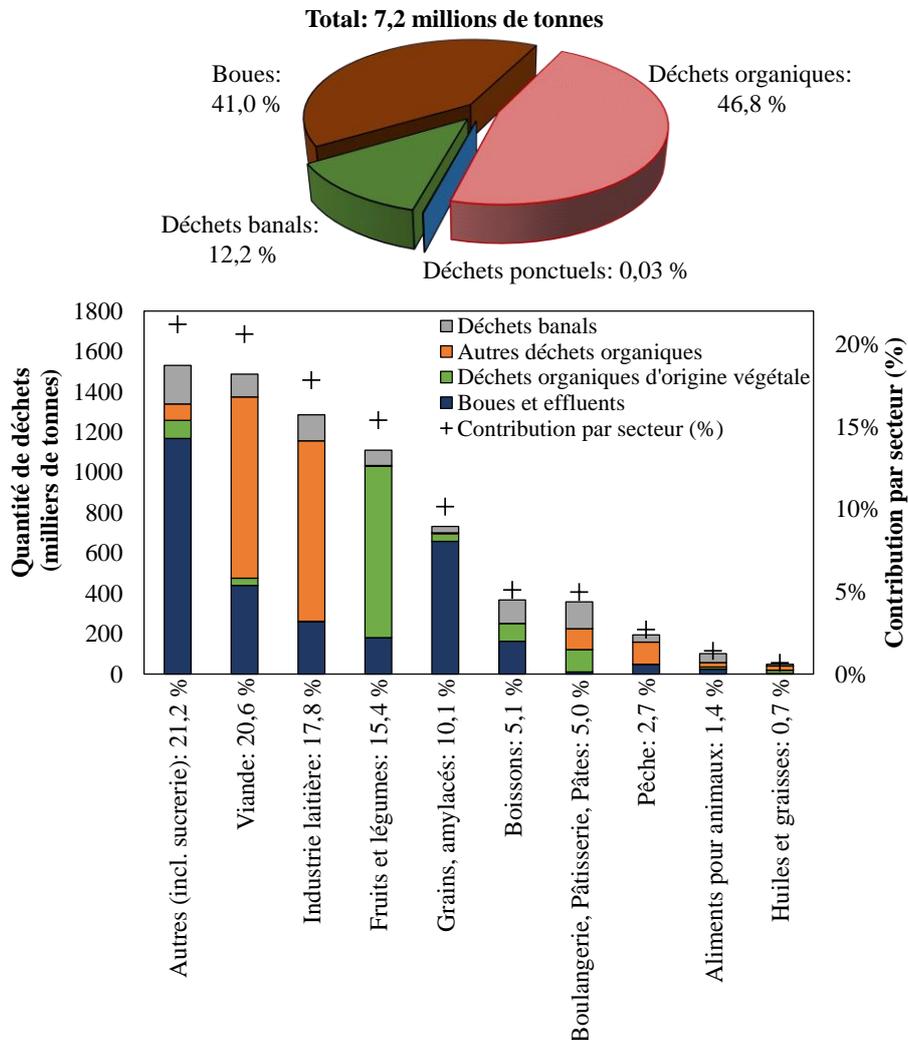


Figure 4. Nature et répartition des déchets des industries agroalimentaires par secteur en France en 2012 [10–12]

Les données présentées illustrent l'importante quantité de résidus agroalimentaires produits annuellement en France et dans le monde. En l'absence de stratégies de gestion adaptées, ces déchets peuvent avoir plusieurs impacts environnementaux, notamment sur les ressources en eau, l'atmosphère, l'occupation des sols et la biodiversité. Par exemple, dans un classement des pays émetteurs de gaz à effet de serre, le secteur agroalimentaire se classerait comme le troisième émetteur mondial, derrière la Chine et les Etats-Unis [7]. De même, la biodiversité se réduit sous l'effet de la surproduction, en particulier du fait d'une utilisation excessive de pesticides et d'engrais, d'une diminution de la pollinisation et de la surexploitation des ressources halieutiques. L'ensemble des conséquences sur l'environnement et la disponibilité des ressources génèrent à leur tour des impacts socio-économiques et sanitaires importants, liés à la santé publique et à l'accès aux moyens de subsistance. D'après la FAO (Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture), le coût direct engendré par les déchets agroalimentaires est estimé à près de 1000 milliards de dollars [13]. Les coûts indirects liés aux impacts environnementaux sont estimés à 700 milliards de dollars ; ceux liés aux conséquences sociales et sanitaires étant estimés à 900 milliards de dollars. La production de déchets agroalimentaires est donc responsable d'un coût total estimé à 2600 milliards de dollars annuels, soit approximativement le produit intérieur brut d'un pays comme la France [7, 13]. Les estimations réalisées par la FAO permettent de mesurer l'intérêt et l'importance de la mise en place de stratégies efficaces de réduction, gestion et valorisation des déchets agroalimentaires. Ceci permettrait notamment de subvenir aux besoins croissants de la population mondiale, tout en préservant les ressources. Dans la situation actuelle, il est estimé qu'une augmentation de 60 % de la production alimentaire mondiale d'ici 2050 serait nécessaire pour satisfaire l'augmentation de la demande liée à la croissance démographique.

Outre les conséquences globales engendrées par la production de déchets agroalimentaires, ceux-ci ont aussi des conséquences plus directes sur les producteurs. En effet, la génération de déchets impose aux industriels la mise en place de stratégies de gestion et/ou de valorisation, engendrant des coûts. Ces coûts dépendent principalement de la nature des déchets, de leur quantité et du type de traitement utilisé. Ils peuvent varier de quelques dizaines à quelques centaines d'euros par tonne [14]. Les déchets représentent une perte de rentabilité pour les entreprises : de ce fait, il est intéressant pour les producteurs de chercher à les réduire et/ou à leur donner de la valeur.

Deux voies de valorisation des résidus agroalimentaires sont généralement envisagées. La première est la valorisation matière, pour laquelle les résidus agroalimentaires sont directement valorisés en tant que matière première pour une autre application (ex : épandage, alimentation animale). Au contraire, la seconde voie est la valorisation énergétique, qui passe par la transformation de ceux-ci afin de produire des vecteurs énergétiques.

L'approche de valorisation énergétique suscite un intérêt croissant. En effet, mettre à profit la matière organique contenue dans les résidus agroalimentaires permet de répondre à la nécessité de réduction du volume de déchets, tout en apportant des réponses à la problématique de raréfaction des ressources fossiles. La composition de la fraction organique des déchets et résidus des industries agroalimentaires permet d'envisager d'appliquer les procédés de valorisation énergétique développés dans le cadre de la deuxième génération de biocarburants. Dans la Figure 5, les principaux procédés de production d'énergie renouvelable à partir de biomasse sont récapitulés.

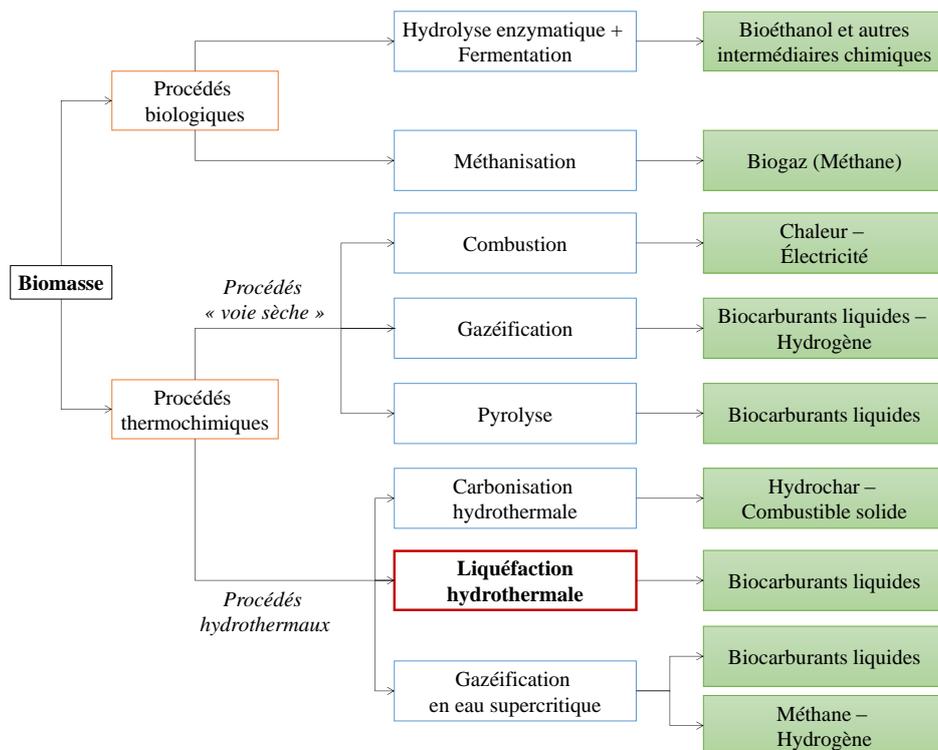


Figure 5. Récapitulatif des principaux procédés de valorisation énergétique de biomasse (d’après [15])

Comme l’illustre la figure ci-dessus, de nombreux procédés cherchent à convertir la biomasse en vecteurs énergétiques renouvelables (chaleur, électricité, gaz, carburants liquides). Le choix du procédé le plus adapté dépend à la fois de la nature de la ressource (humidité, composition), et de l’application finale visée. Pour la production de biocombustibles et biocarburants liquides, les procédés thermochimiques comme la pyrolyse et la liquéfaction hydrothermale permettent de produire des bio-huiles dont les caractéristiques, après raffinage, sont proches des combustibles et carburants classiques.

Alors que la pyrolyse est un procédé thermochimique relativement bien adapté à des biomasses sèches et pauvres en cendres comme le bois, il se montre plus limité pour le traitement de ressources humides. Dans ce cas, le coût important du séchage de la biomasse annule les bénéfices apportés par la valorisation énergétique. Les procédés thermochimiques « voie sèche » se révèlent alors peu adaptés à la valorisation énergétique des résidus agroalimentaires, car ceux-ci se caractérisent par une forte humidité variant généralement de 50 % à plus de 95 %. Dans le cas des résidus agroalimentaires, il est donc nécessaire de se tourner vers des procédés alternatifs permettant la production de biocarburants par conversion thermochimique de ressources humides.

Dans ce contexte, le travail présenté dans ce manuscrit s’intéresse particulièrement à la liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires pour la production de bio-huile. Il s’inscrit dans le cadre du projet LiqHyd de l’Agence Nationale de la Recherche, visant à développer une technologie de production d’un biocombustible liquide par liquéfaction hydrothermale de biomasse humide. Ce projet, d’une durée de 4 ans, a impliqué plusieurs partenaires : le Laboratoire de Thermo-Conversion des Bioressources du CEA-LITEN (Grenoble), en charge des études expérimentales de liquéfaction hydrothermale de biomasse ; l’Ircelyon (Lyon), en charge de l’étude approfondie des catalyseurs pour le procédé ; le groupe Inovertis (Valence) pour la conception et l’étude de faisabilité technico-économique et environnementale du procédé ; et la Chambre de

Commerce et d'Industrie de la Drôme (Valence), participant à l'étude de gisement et à l'approvisionnement en ressources.

La liquéfaction hydrothermale, connue sous l'abréviation de *HTL* pour *Hydrothermal Liquefaction*, est un procédé de conversion thermo-chimique de la biomasse dans l'eau sous-critique. Ce procédé se déroule typiquement à des températures comprises entre 250 et 400 °C et à des pressions comprises entre 10 et 25-30 MPa. Dans ces conditions, l'eau acquiert des propriétés spécifiques favorisant la conversion de la biomasse. En particulier, la dissociation de l'eau est 1000 fois plus importante entre 250 et 300 °C que dans les conditions ambiantes, ce qui est favorable aux réactions de dégradation de la biomasse catalysées par des acides ou des bases [16]. Avec l'augmentation de la température, la constante diélectrique de l'eau diminue, et celle-ci atteint des polarités comparables à celles de solvants apolaires. Ceci permet d'assurer une bonne solubilisation des molécules organiques. De même, les autres propriétés physico-chimiques de l'eau, telles que la densité et la viscosité, sont affectées à haute température et haute pression [16]. Le changement des propriétés de l'eau dans les domaines sous-critique, et supercritique, favorisent la réactivité (ionique ou radicalaire), tout en offrant des conditions favorables au transfert de matière. Ces propriétés se révèlent intéressantes pour mettre en œuvre les procédés hydrothermaux de conversion thermo-chimique de biomasse, dont la liquéfaction hydrothermale.

Ce procédé permet de former en majorité des composés organiques hydrophobes, regroupés sous la dénomination générique de bio-huile (ou *biocrude*). Dans l'eau sous-critique, la biomasse est dégradée par de nombreuses réactions qui aboutissent à la génération de quatre produits : la bio-huile, un résidu solide appelé *char*, une phase aqueuse contenant de la matière organique sous forme de composés polaires dissous, et une phase gazeuse minoritaire et principalement formée de CO₂. Les bio-huiles obtenues par liquéfaction hydrothermale de la biomasse ont plusieurs caractéristiques avantageuses par rapport aux bio-huiles de pyrolyse produites par voie sèche, notamment en termes de teneur en oxygène et de pouvoir calorifique [17]. Bien que quelques applications à échelles pilotes et semi-commerciales aient déjà été réalisées, la liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires fait aujourd'hui principalement l'objet d'études à l'échelle du laboratoire. Le développement de la technologie à large échelle se heurte en effet à plusieurs verrous technologiques et scientifiques, parmi lesquels le développement technologique d'équipements adaptés aux hautes températures et hautes pressions utilisées par le procédé, la gestion et valorisation des coproduits, le raffinage et l'identification de marchés d'application de la bio-huile, et enfin la compréhension des mécanismes de la liquéfaction hydrothermale. En effet, il s'agit d'un procédé de transformation complexe, au cours duquel ont lieu de multiples réactions rendant difficile la compréhension exhaustive des mécanismes de formation des différents produits. Les enjeux sont ainsi multiples, à la fois du côté du développement du procédé mais aussi de la compréhension fondamentale des phénomènes se déroulant au cours de la liquéfaction hydrothermale.

Ce travail de thèse propose d'étudier la production de bio-huile par liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires, et de molécules modèles associées. L'objectif est de contribuer à la compréhension de la réactivité de ces ressources particulières, d'un point de vue des conditions opératoires du procédé mais aussi de l'influence de la composition initiale des résidus agroalimentaires sur la distribution des produits finaux. Le présent manuscrit est structuré selon la méthodologie suivie au cours du travail de thèse, et suit le plan suivant :

- Chapitre 1 – Etat de l’art :

Ce chapitre propose un état des connaissances et des développements de la liquéfaction hydrothermale appliquée aux résidus agroalimentaires. Après l’identification des principaux paramètres opératoires d’influence sur la liquéfaction hydrothermale de la biomasse, ce chapitre propose une revue de la réactivité hydrothermale des molécules modèles des résidus agroalimentaires. Les précédentes applications du procédé aux résidus agroalimentaires à différentes échelles sont également référencées, et permettent d’identifier les verrous actuels du développement de la technologie de liquéfaction hydrothermale.

- Chapitre 2 – Matériels et méthodes :

Ce chapitre présente, dans une première partie, les résidus agroalimentaires et molécules modèles étudiés au cours de la thèse. La seconde partie est consacrée à la présentation des dispositifs expérimentaux de liquéfaction hydrothermale de la plateforme Aphrodite du CEA de Grenoble. Dans une troisième partie, les techniques analytiques utilisées au cours du travail sont décrites. Enfin, la quatrième et dernière partie du chapitre II présente le cadre mathématique permettant l’exploitation des résultats expérimentaux.

- Chapitre 3 – Etude de la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en autoclave batch :

Ce chapitre présente une étude paramétrique de la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis, réalisée en réacteur batch. Les paramètres opératoires étudiés sont la température (290-335 °C), le temps de palier (0-240 min), la concentration en biomasse (5-29 %) et l’ajout d’hydroxyde de sodium pour modifier le pH initial du mélange (3,1-12,8). L’objectif est d’identifier des conditions favorables au rendement et à la qualité de la bio-huile. Une attention particulière est notamment accordée à la caractérisation de la bio-huile, dans le but de la comparer à des carburants commerciaux et d’évaluer les besoins de raffinage. Enfin, l’influence du recyclage de la phase aqueuse en tant que solvant réactionnel est étudiée.

- Chapitre 4 – Etude des mécanismes réactionnels impliqués dans la conversion hydrothermale de composés modèles des résidus agroalimentaires :

Ce chapitre est consacré à l’étude de la liquéfaction hydrothermale de plusieurs molécules modèles, sélectionnées à partir de la caractérisation des drêches de cassis. Une méthodologie de plans d’expérience de mélange est mise en place afin de considérer à la fois le cas des molécules modèles individuelles, mais aussi de mélanges binaires, ternaires et quaternaires. A partir des résultats expérimentaux et de l’analyse des produits de réaction, plusieurs schémas réactionnels sont proposés.

- Chapitre 5 – Modélisation des rendements de liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires :

Ce chapitre s’appuie sur les résultats expérimentaux de la conversion hydrothermale des molécules modèles selon les plans d’expérience de mélange, afin d’établir des corrélations prédictives des rendements massiques des produits de liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires. La représentativité des molécules modèles vis-à-vis des cas réels est discutée. De même, la précision des corrélations obtenues par régression polynomiale est confrontée à des résultats expérimentaux de liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires réels.

- Conclusion et perspectives :

Les conclusions de l’ensemble du travail sont rassemblées dans ce chapitre, qui donne également quelques perspectives vers de futures recherches dans le domaine de la liquéfaction hydrothermale.

Chapitre 1 : État de l'art

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'état de l'art de la liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires et de leurs composés modèles. Dans un premier temps, la composition et les voies de gestion et de valorisation actuelles des résidus agroalimentaires sont présentées. La seconde partie du chapitre est consacrée à la présentation de la technologie de liquéfaction hydrothermale et à ses principaux paramètres d'influence. Une revue des études de conversion hydrothermale de molécules et mélanges modèles, dans des conditions représentatives de la liquéfaction hydrothermale, est proposée dans la troisième partie. Enfin, la quatrième partie présente des exemples d'applications de la liquéfaction hydrothermale aux résidus agroalimentaires, mettant également l'accent sur les verrous actuels du développement du procédé.

1. Nature et composition des résidus agroalimentaires

Comme le décrit l'introduction de ce manuscrit, les résidus des industries agroalimentaires proviennent de sources très différentes. La nature de ces résidus est ainsi influencée par le type de biomasse (végétale ou animale), mais aussi l'étape de la chaîne de production à laquelle le résidu est généré : il peut s'agir par exemple d'un résidu de culture (ex : paille) ou d'élevage (ex : lisier), d'un résidu de transformation (ex : marc de fruit, carcasses d'animaux...), ou encore d'un effluent (ex : eaux de lavage). Du fait de la variabilité des résidus agroalimentaires, il en résulte également une variabilité de leur composition. Dans cette partie, les principales molécules composant les résidus agroalimentaires sont présentées. Connaître la composition d'une ressource est particulièrement important dans le cadre de sa valorisation matière ou énergétique, comme le montrera la suite de ce chapitre.

1.1. Fibres

Les fibres sont des biopolymères qui contribuent de manière importante à la teneur en matière organique des résidus agroalimentaires. Elles se retrouvent principalement dans les résidus agricoles végétaux et les résidus maraîchers, riches en lignocellulose. Les fibres sont les macromolécules de structure des parois cellulaires végétales, et sont principalement formées par trois biopolymères : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. D'autres molécules comme les pectines contribuent aussi à la teneur en fibres de la biomasse.

1.1.1. La cellulose

La cellulose est le constituant majeur des parois cellulaires végétales, pouvant représenter jusqu'à 50 % des fibres totales [15]. Il s'agit d'un polysaccharide formé exclusivement d'unités de glucose – jusqu'à 10 000 – reliées entre elles par des liaisons éther β -1-4-glycosidiques. La structure de la cellulose est représentée en Figure 1-1. Au sein de la biomasse, les chaînes de cellulose sont disposées en arrangement parallèles, et s'associent entre elles à l'échelle nanométrique pour former une structure cristalline de micro-fibrilles maintenue par un

réseau dense de liaisons hydrogène. La cristallinité de la cellulose lui confère une grande stabilité et une grande résistance chimique.

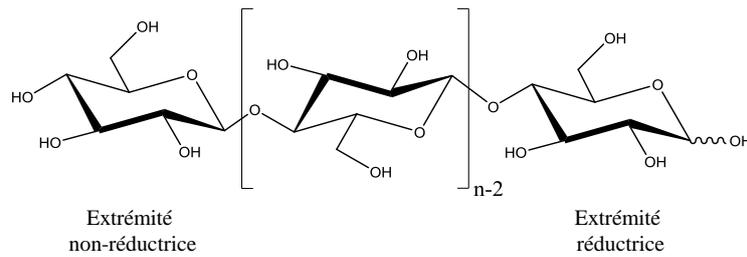


Figure 1-1. Structure de la cellulose

1.1.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides proches de la cellulose, formés de squelettes de monosaccharides reliés entre eux par des liaisons éther β -1-4-glycosidiques. Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses sont à la fois composés de pentoses et d'hexoses. Il s'agit de polymères ramifiés, substitués par d'autres monosaccharides, des groupements acétyles, des acides uroniques ou encore des groupements phénoliques [18]. Ces substituants donnent aux polymères d'hémicellulose un caractère amorphe. Les principaux monosaccharides constitutifs des hémicelluloses sont représentés en Figure 1-2.

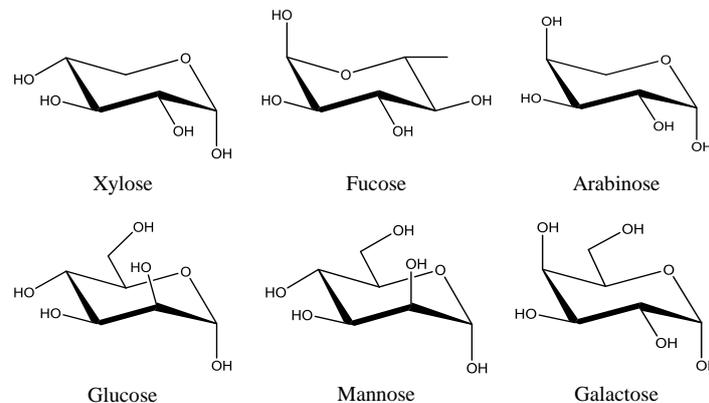


Figure 1-2. Principaux monosaccharides constitutifs des hémicelluloses

1.1.3. La lignine

La lignine est une structure chimique polyaromatique particulièrement complexe. Hétérogène et amorphe, la lignine est majoritairement formée par trois monomères de type phénylpropane, représentés en Figure 1-3. Plus de 66 % des liaisons chimiques dans la lignine sont des liaisons éther (majoritairement de type β -O-4), les autres liaisons reliant les noyaux aromatiques par des liaisons C-C [19]. En comparaison du bois, la proportion de lignine est nettement plus faible dans les résidus agroalimentaires. Certaines ressources restent cependant riches en lignine. Par exemple, la lignine contenue dans les endocarpes des fruits charnus – comme la pêche – peut représenter jusqu'à 45% de la matière sèche globale [20].

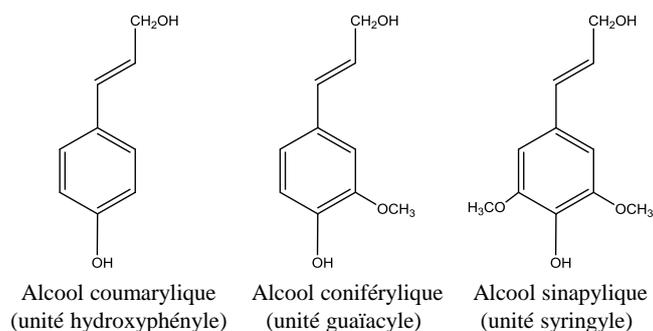


Figure 1-3. Monomères constitutifs de la lignine

Au sein des cellules végétales, les micro-fibrilles de cellulose sont organisées en fuseaux dont la cohésion est assurée par les hémicelluloses et la lignine au moyen de liaisons hydrogène et covalentes. Le rôle de liant joué par la lignine et les hémicelluloses permet d'assurer la rigidité des parois cellulaires.

1.1.4. Les pectines

D'autres molécules sont également présentes au sein des parois cellulaires végétales, en particulier dans le cas des résidus maraîchers. Il s'agit des pectines, polysaccharides formés à partir de 17 monosaccharides différents et plus de 20 liaisons différentes [21]. Les pectines ont un rôle de structure mais aussi de défense et de fonctionnalisation des parois cellulaires végétales (porosité, échanges d'ions...). D'un point de vue structural, les pectines se caractérisent par la prédominance d'une chaîne homogalacturonique, éventuellement substituée par des groupes méthoxyles et d'autres monosaccharides (rhamnose ou arabinose).

1.2. Protéines

Les protéines sont des polymères d'acides aminés reliés entre eux par des liaisons peptidiques. Comme l'illustre la Figure 1-4, les acides aminés ont une structure commune, qui réside dans la possession de deux fonctions organiques : un groupement acide carboxylique (COOH), et un groupement amine (NH₂) porté par le carbone en alpha du groupement acide carboxylique. Les protéines sont présentes en grande quantité dans de nombreux résidus agroalimentaires, principalement dans les résidus animaliers (élevage, abattage, pêche...) et dans les graines de certains résidus maraîchers [22].

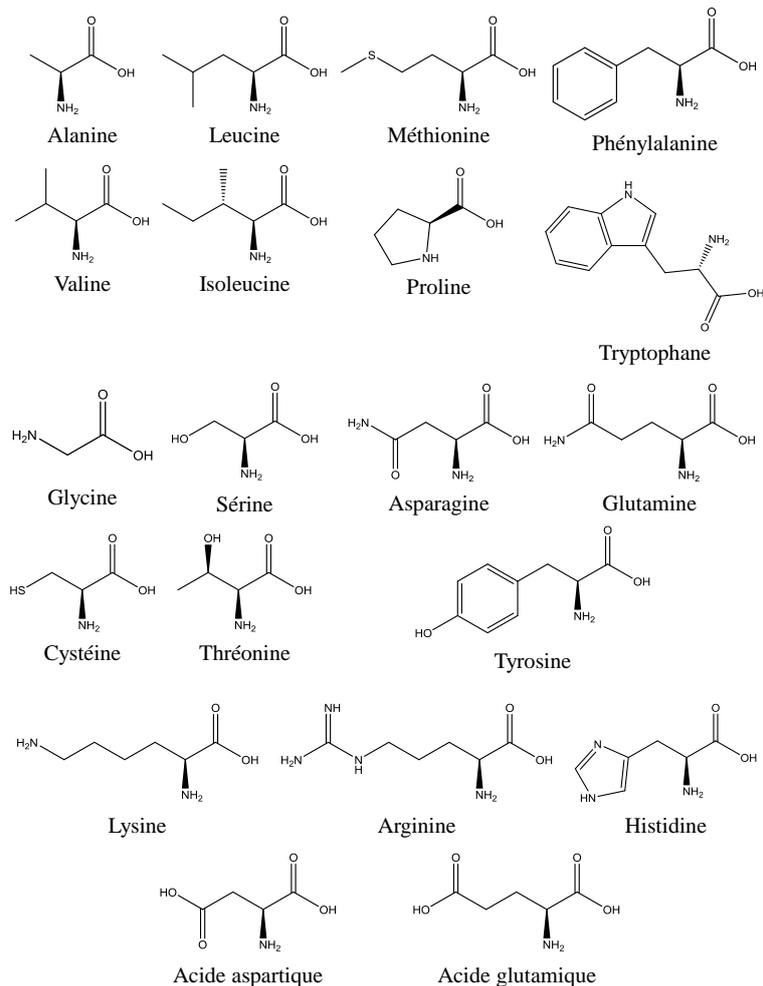


Figure 1-4. Acides aminés constitutifs des protéines

1.3. Lipides

Le terme générique « lipides » est utilisé pour désigner une variété importante de substances, parmi lesquelles les graisses, les huiles, les cires ou encore les phospholipides et galactolipides constitutifs des membranes cellulaires. Les lipides se retrouvent dans les résidus d'extraction d'huile de graines (ex : tourteaux de tournesol, colza, noix), ou de fruits (olive), les résidus animaliers (élevage, abattage, pêche), ou encore certains déchets fruitiers [22]. Les lipides majoritaires dans les résidus agroalimentaires sont des triglycérides (Figure 1-5), comptant jusqu'à plus de 90 % en masse d'acides gras. Les acides laurique, myristique, palmitique, stéarique, oléique et linoléique, dont la longueur de chaîne varie entre 12 et 18 atomes de carbone, sont parmi les exemples les plus généraux d'acides gras.

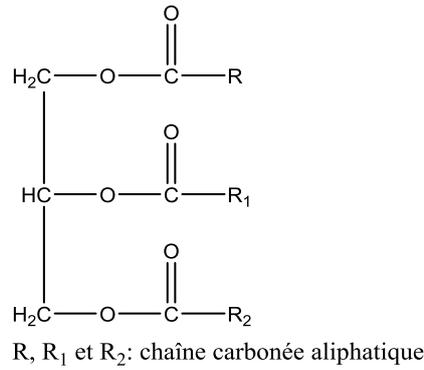


Figure 1-5. Exemple de structure d'un triglycéride

1.4. Exemples d'autres molécules composant les résidus agroalimentaires

Les composés décrits ci-dessus sont les molécules majoritairement rencontrées dans les résidus agroalimentaires. D'autres molécules peuvent aussi être présentes, à l'image des acides nucléiques porteurs de l'information génétique dans les cellules de biomasse, formés d'une succession de nucléotides (association d'un pentose, d'un acide phosphorique et d'une base azotée). Bien que les exemples soient nombreux, et dépendant de la spécificité de chaque ressource, deux types de composés sont uniquement décrits ici : l'amidon et les tannins condensés.

1.4.1. L'amidon

L'amidon est un polysaccharide formé – comme la cellulose – exclusivement d'unités de glucose mais reliées entre elles par des liaisons éther *α-1-4*-glycosidiques. L'amidon se trouve à l'état naturel sous forme de granules à l'intérieur des cellules végétales, au sein des organes de réserve des plantes (graines, racines, tubercules, fruits). L'amidon est un polymère composé de chaînes linéaires d'*α*-amylose (10-35 %) et de chaînes ramifiées d'*α*-amylopectine (65-90 %) [22]. Les polysaccharides constitutifs de l'amidon sont représentés en Figure 1-6. Parmi les résidus agroalimentaires, l'amidon se retrouve en grande quantité dans les déchets de féculerie et d'amidonnerie.

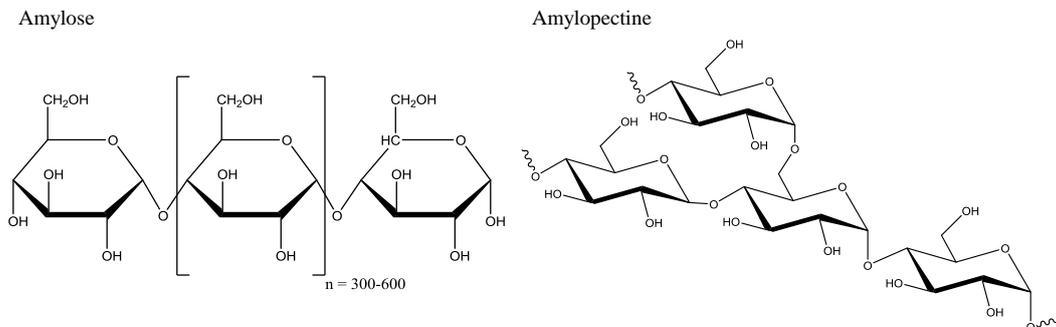


Figure 1-6. Polysaccharides constitutifs de l'amidon

1.4.2. Les flavonoïdes et les tanins condensés

Les flavonoïdes sont des pigments colorés retrouvés dans de nombreuses espèces végétales. Ce sont des structures moléculaires polyphénoliques au fort pouvoir antioxydant [23]. En fonction de la nature de la biomasse, une classe de flavonoïdes prédomine par rapport à l'autre, mais toutes dérivent d'une structure commune. Comme l'illustre la Figure 1-7, les flavonoïdes sont présents dans une grande quantité d'aliments. Parmi les résidus agroalimentaires, les tanins condensés (classe particulière de flavonoïdes) sont retrouvés en quantité importante dans les marcs de raisin, entre 20 et 30 % de la matière [24–26]. Compte tenu de leur structure polyphénolique, les tanins condensés sont souvent comptabilisés en tant que fibre insoluble, au même titre que la lignine.

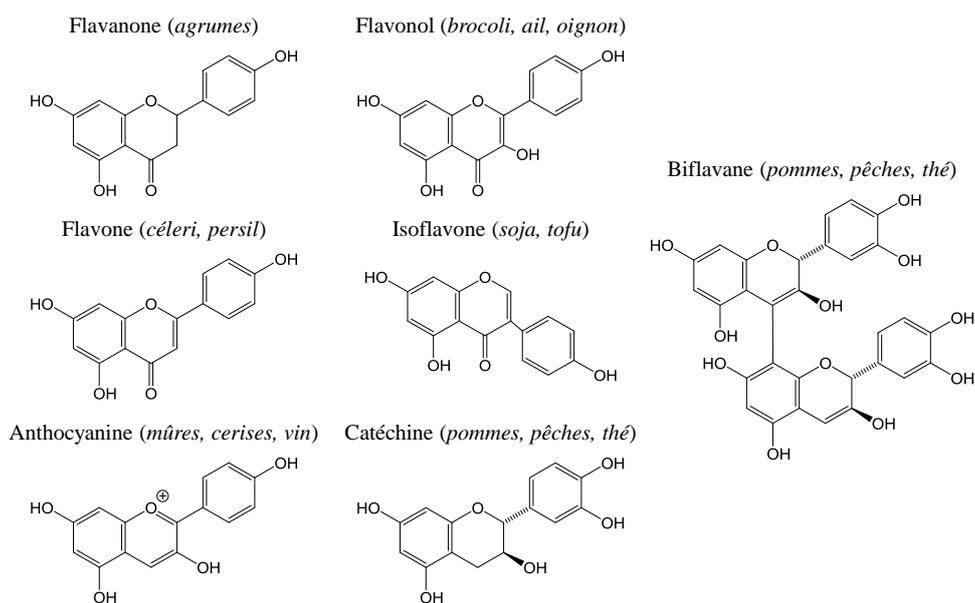


Figure 1-7. Exemples de structures des flavonoïdes contenus dans plusieurs aliments (d'après [23])

1.5. Espèces inorganiques

Bien que majoritairement composés de matière organique, les résidus agroalimentaires contiennent aussi des espèces inorganiques, communément appelées les « cendres », car récupérées après la combustion. En fonction de la ressource, la quantité et la composition des cendres varient. Par exemple, Huang *et al.* [27] rapportent des taux de cendres de 8,6 %, 11,7 % et 39,6 % de la matière sèche, respectivement pour la micro-algue Spiruline, la paille de riz et les boues de stations d'épuration. Ainsi, la composition des cendres de biomasse est influencée par la nature de la ressource (voir Figure 1-8), le mode de culture et les éventuels processus de transformation subis par la biomasse. En particulier, les étapes de transformation peuvent altérer la composition des espèces inorganiques des ressources.

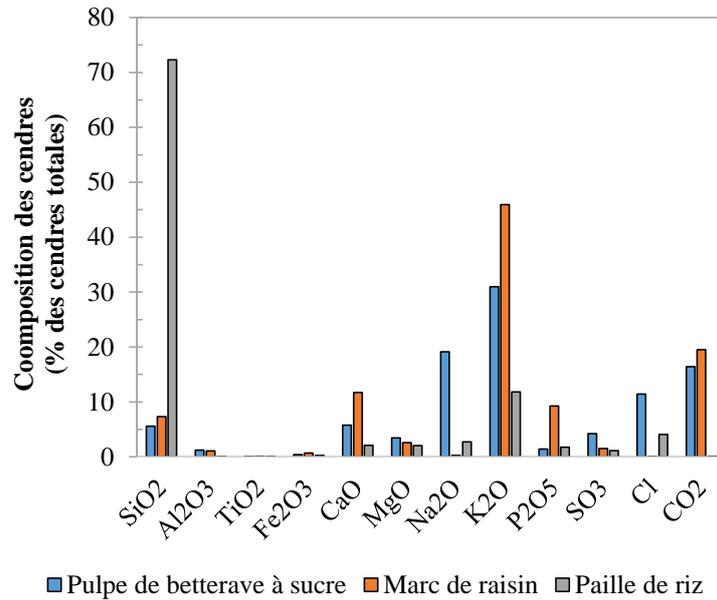


Figure 1-8. Composition des cendres de trois résidus agroalimentaires (d’après [28,29])

En résumé, les résidus agroalimentaires sont formés d’une grande diversité de molécules – fibres, protéines et lipides – ainsi que d’espèces inorganiques dont la composition est très variable en fonction de la ressource considérée. La partie suivante présente les principaux modes de traitement et de valorisation de la biomasse et des déchets, dont le choix des voies de valorisation les plus adaptées dépend notamment de leur composition initiale.

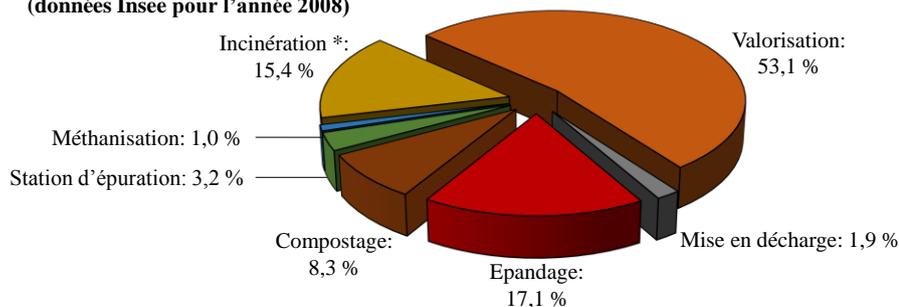
2. Les modes de traitement et de valorisation des résidus agroalimentaires

L'introduction de ce manuscrit a décrit la grande quantité de déchets générés annuellement par les industries agroalimentaires. Les surcoûts économiques, sociaux et environnementaux liés à la génération de ces résidus permettent de prendre conscience de la nécessité d'une valorisation. Cette partie présente les voies de valorisation actuelles des résidus agroalimentaires, qui dépendent à la fois de la composition initiale des ressources, mais aussi des applications finales envisagées.

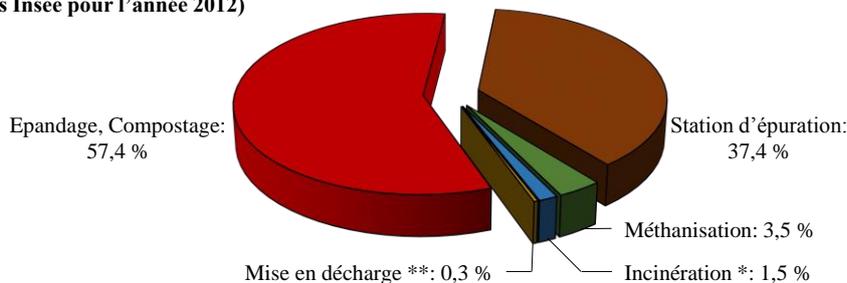
2.1. Traitement et valorisation des résidus agroalimentaires : situation actuelle

Les différents modes de traitement appliqués aux résidus agroalimentaires dépendent de leur nature, mais ont pour objectif commun d'en réduire les volumes. Certaines méthodes visent uniquement à éliminer la charge organique que représente le déchet, comme par exemple l'incinération sans valorisation énergétique, ou le traitement d'eaux usées en station d'épuration (abattement de la charge organique d'un effluent aqueux). D'autres méthodes visent à éliminer le déchet tout en générant des produits utilisables pour d'autres applications : ce sont les techniques de valorisation matière et de valorisation énergétique. La Figure 1-9 propose un panorama des modes de traitement appliqués aux résidus des industries agroalimentaires françaises, en fonction de leur nature : déchets organiques, boues et effluents, et déchets banals. En raison de données incomplètes pour l'année 2012, les données de l'année 2008 sont utilisées concernant le traitement des déchets organiques afin d'avoir une estimation des traitements privilégiés.

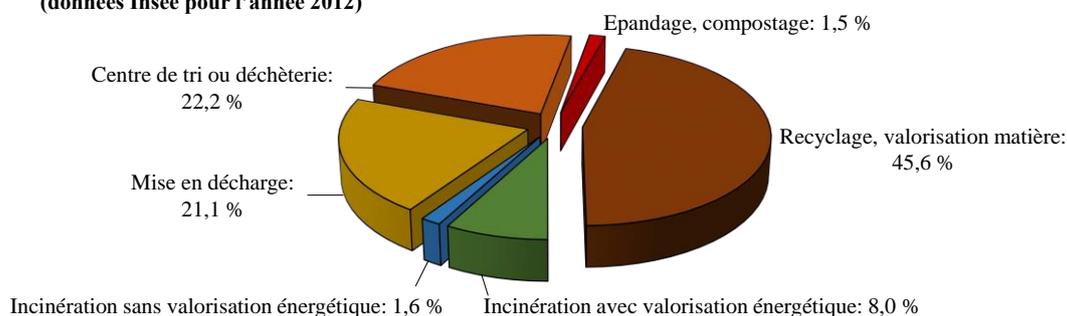
**Modes de traitement des déchets organiques
(données Insee pour l'année 2008)**



**Modes de traitement des boues et effluents
(données Insee pour l'année 2012)**



**Modes de traitement des déchets banals
(données Insee pour l'année 2012)**



* avec et sans valorisation énergétique;
** incl. compris recyclage

Figure 1-9. Modes de traitement des résidus agroalimentaires en France (d'après [30,31])

La Figure 1-9 montre que les déchets des industries agroalimentaires sont aujourd'hui majoritairement valorisés, bien qu'une partie non négligeable de déchets banals soit envoyée en déchèterie ou mise en décharge. Ceci est lié au fait que les industries agroalimentaires génèrent une proportion importante de déchets banals en mélange [10]. La valorisation des résidus agroalimentaires correspond principalement à une valorisation matière, qui consiste en la réutilisation du déchet dans une autre application, comme par exemple le compostage pour produire des fertilisants. L'incinération, couplée ou non à de la récupération d'énergie, est également utilisée pour l'élimination des déchets organiques des industries agroalimentaires. Enfin, quelques méthodes minoritaires sont utilisées, comme le traitement en stations d'épuration afin de capter la charge organique des effluents, ou encore la mise en décharge. Cette dernière, bien que minoritaire dans le cas de la France, est encore très utilisée dans plusieurs parties du Monde où la fraction organique des déchets agroalimentaires est mélangée en décharge avec l'ensemble des déchets ménagers [32]. Ceci est à l'origine de plusieurs problèmes déjà évoqués, tels que l'émission de gaz polluants et toxiques, ou encore la lixiviation de polluants dans le sol lors d'épisodes pluvieux.

2.2. La valorisation matière des résidus agroalimentaires

Comme l'illustre la Figure 1-9, le traitement actuel des résidus agroalimentaires passe majoritairement par la valorisation matière. Ainsi, certains résidus agroalimentaires peuvent être utilisés à des fins d'alimentation animale grâce à leur forte valeur nutritive [33]. Cette méthode est cependant limitée par le potentiel de contaminations, comme ce fut le cas dans les années 1990 avec la maladie dite de la « vache folle ». L'épandage sur des terres agricoles, ainsi que le compostage, sont deux autres exemples de valorisation matière. La Figure 1-9 montre que ces méthodes sont particulièrement utilisées pour l'élimination des déchets organiques, des boues et des effluents. Cependant, ces techniques sont limitées par les surfaces agricoles disponibles ainsi que par les capacités de stockage. De plus, l'épandage de matières organiques non contrôlées peut être responsable de transfert de contaminants dans les sols, tels que des métaux lourds, des composés traces organiques ou encore des micro-organismes pathogènes, et se trouve de ce fait lourdement encadré voire interdit [34].

2.3. La valorisation énergétique des résidus agroalimentaires

La valorisation énergétique des résidus agroalimentaires permet d'envisager le couplage de l'élimination des déchets à la production d'énergie sous forme de chaleur, électricité, combustibles ou même carburants renouvelables. En comparaison de la valorisation matière, la valorisation énergétique des résidus agroalimentaires est relativement peu développée. Ainsi, seules les techniques de méthanisation et d'incinération sont aujourd'hui appliquées (Figure 1-9), permettant de distinguer deux catégories de procédés : les procédés biologiques et les procédés thermo-chimiques.

2.3.1. Procédés biologiques

Opérant dans des conditions relativement douces, proches de l'ambient, les procédés biologiques s'accoutument parfaitement d'une forte humidité initiale de la matière à traiter (biomasse et/ou déchets). Deux types de procédés biologiques sont principalement utilisés pour la valorisation énergétique des résidus agroalimentaires : la méthanisation et la production de bioéthanol [35].

- La méthanisation repose sur la dégradation microbienne de la matière organique, en conditions anaérobies [36]. Au cours du procédé, la matière organique est transformée en un biogaz riche en méthane (50-70 %), en dioxyde de carbone (20-50 %) et contenant des traces d'autres gaz (NH₃, N₂, H₂S...). Après purification, le biogaz peut, par exemple, être utilisé dans des turbines à gaz, des installations de cogénération, ou encore être injecté dans le réseau de gaz naturel. Le procédé de méthanisation produit aussi un résidu humide appelé digestat, souvent valorisé par épandage (fertilisation, amendement des sols).
- La production de bioéthanol repose sur la fermentation alcoolique des sucres contenus dans les résidus agroalimentaires [35]. Ce procédé permet de combiner le traitement des déchets avec la production d'un biocombustible liquide renouvelable. Après purification, le bioéthanol peut, par exemple, être mélangé aux carburants conventionnels (essence).

- Un troisième procédé émergent est la voie fermentaire sombre (fermentation anaérobie en absence de lumière) pour produire de l'hydrogène par voie microbienne, bien que le potentiel de cette technologie ne soit pas encore bien établi [37].

Les procédés biologiques de traitement des résidus agroalimentaires présentent l'avantage de combiner la réduction du volume de déchets avec une valorisation énergétique (biogaz, bioéthanol), et parfois une valorisation matière (digestat de méthanisation). La principale limite de ces procédés est celle de la composition des substrats. Par exemple, les déchets ligneux ne peuvent être traités par méthanisation ou fermentation qu'à condition d'avoir subi une ou plusieurs étapes de prétraitement, visant à améliorer leur digestibilité. Ainsi, un prétraitement chimique (hydrolyse acide ou basique) ou biologique (hydrolyse enzymatique) est souvent appliqué à la biomasse afin d'en libérer les sucres fermentescibles [35]. Les autres limites de ces procédés sont inhérentes aux processus microbiens : temps longs de dégradation (10 à 40 jours pour la méthanisation, en fonction des bioréacteurs), et forte sensibilité des micro-organismes aux variations de conditions du milieu (température, pH, présence d'inhibiteurs...). Du fait des limites des procédés biologiques en termes de composition des substrats, des alternatives basées sur la conversion thermochimique des résidus agroalimentaires sont aussi envisagées.

2.3.2. Procédés thermochimiques

Les procédés thermochimiques de valorisation énergétique de la biomasse se basent sur la dégradation de la matière organique à haute température pour produire de l'énergie ou des combustibles. En fonction des conditions opératoires, plusieurs procédés peuvent être envisagés :

- La technologie la plus mature est la combustion (incinération), permettant la récupération couplée de chaleur et d'électricité (cogénération). Elle permet de valoriser énergétiquement les déchets tout en réduisant le volume de façon conséquente, le résidu n'étant constitué que des cendres et de faibles quantités d'imbrulés. Les principales limites du procédé reposent sur l'émission de polluants (oxydes d'azote et dioxines, par exemple) et sur la gestion des cendres et mâchefers. En particulier, l'incinération couplée à de la récupération d'énergie se place comme la principale voie de valorisation énergétique, bien qu'une division par 2 de l'utilisation de cette méthode ait été observée entre 2008 et 2012 [30,31]. Ce recul peut être lié au coût important de séchage des résidus agroalimentaires avant incinération, et à l'émergence de techniques de valorisation énergétique moins coûteuses en énergie pour l'élimination de déchets humides, comme les procédés biologiques opérant dans des conditions proches de l'ambient.
- La torréfaction permet la dégradation de la biomasse en absence d'oxygène entre 200 et 300 °C, à pression atmosphérique [38]. Les produits de cette transformation sont un combustible solide représentant 80 à 90% du contenu énergétique initial de la biomasse, et des gaz condensables et incondensables. Aujourd'hui, la torréfaction n'est pas appliquée au traitement des résidus agroalimentaires.
- La pyrolyse rapide convertit la biomasse en absence d'oxygène entre 300 et 750 °C, pour produire majoritairement des bio-huiles représentant près de 75% de la masse initiale [35]. Les bio-huiles sont formées d'espèces organiques condensables et d'eau. Les co-produits de la pyrolyse de biomasse sont

du char (résidu solide carboné) et des gaz incondensables (CO, H₂, CH₄...). Peu d'études se sont intéressées à la pyrolyse de résidus agroalimentaires.

- La gazéification utilise une atmosphère partiellement oxydante (O₂, H₂O, CO₂) pour dégrader la biomasse entre 800 et 1200 °C [35]. Le produit de cette transformation est un gaz de synthèse majoritairement formé de CO et H₂. Ce gaz peut être directement brûlé, ou utilisé dans une étape de synthèse catalytique permettant la production de carburants liquides. Alors que la technique est développée pour le bois, peu de travaux s'intéressent à la gazéification des résidus agroalimentaires.

La valorisation thermochimique de biomasse ou déchets peut ainsi conduire à un gaz riche en hydrogène et monoxyde de carbone, à des goudrons condensables (bio-huiles de pyrolyse) ou à un combustible solide de densité énergétique élevée. Cependant, la nature de la ressource impacte à la fois l'efficacité de la technique et le bilan énergétique global. En effet, parmi les procédés de conversion thermochimique cités ci-dessus, seule la combustion est aujourd'hui appliquée à grande échelle pour le traitement de résidus agroalimentaires, secs ou humides. Ces derniers présentent cependant de mauvaises caractéristiques pour la combustion, du fait d'une humidité généralement très importante et de fortes teneurs en cendres et en azote. Les autres procédés ne sont pas appliqués et font de plus l'objet d'un faible effort de recherche pour ce type de ressources, en comparaison d'autres résidus agricoles ou du bois. En effet, les procédés de conversion thermochimique par voie sèche se révèlent peu adaptés au traitement des résidus agroalimentaires, dont l'humidité varie généralement entre 50 et plus de 95%. Ainsi, les bénéfices apportés par la valorisation énergétique sont annulés par l'important coût énergétique du séchage de la biomasse avant traitement. La mise en parallèle des différents procédés présentés permet de réaliser que le choix du procédé de valorisation énergétique doit être orienté selon trois critères principaux : l'humidité de la ressource, la composition de sa matière organique, et le vecteur énergétique souhaité.

En résumé, le traitement actuel des résidus agroalimentaires passe majoritairement par de la valorisation matière. La fraction organique (résidus organiques, boues et effluents) est principalement valorisée pour l'alimentation animale ou l'agriculture, mais ces voies sont aussi associées à des problématiques environnementales et sanitaires qui nécessitent de considérer d'autres voies de valorisation. La valorisation énergétique des déchets agroalimentaires est aujourd'hui très peu développée : les deux principaux procédés de valorisation énergétique sont l'incinération et la méthanisation. La méthanisation se révèle performante pour valoriser la partie organique de la ressource, mais produit un digestat riche en cendres dont la valorisation énergétique est difficile. L'incinération se révèle quant à elle peu pertinente pour la valorisation énergétique de déchets agroalimentaires, généralement très humides et riches en cendres. Afin de s'affranchir des coûts importants de séchage de ces ressources, l'utilisation de procédés de conversion thermochimique par voie humide est envisagée. Ces procédés utilisent l'eau en tant que solvant réactionnel, et sont regroupés sous l'appellation de procédés hydrothermaux. En fonction des conditions opératoires, il est possible de faire l'analogie avec les procédés thermochimiques par voie sèche : carbonisation, liquéfaction et gazéification. Les différents procédés hydrothermaux sont présentés dans la partie suivante, se focalisant sur la liquéfaction hydrothermale, objet de cette étude.

3. La liquéfaction hydrothermale

3.1. Les procédés hydrothermaux

3.1.1. Influence de la température et de la pression sur les propriétés de l'eau en conditions sous-critiques et supercritiques

À l'origine, le terme « hydrothermal » provient du domaine des géosciences, où il est utilisé pour désigner la circulation souterraine ou sous-marine d'eau chaude pressurisée. Les procédés hydrothermaux tirent ainsi profit des propriétés spécifiques de l'eau à haute pression et haute température, dont certaines sont représentées en Figure 1-10. Au-delà de ses coordonnées critiques ($T_c = 374 \text{ °C}$, $P_c = 22,1 \text{ MPa}$), l'eau est qualifiée de « supercritique ». Par opposition, le terme « sous-critique » est utilisé en-deçà du point critique.

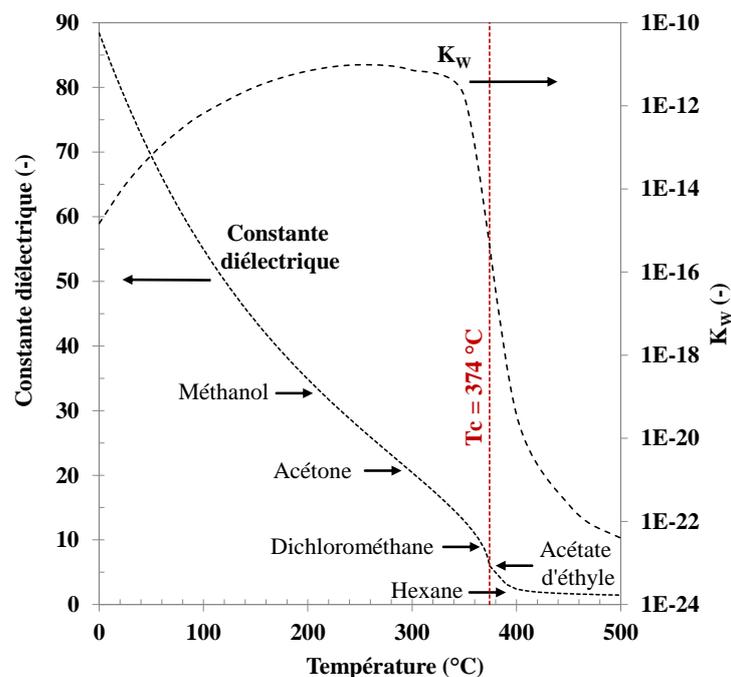


Figure 1-10. Evolution de la constante diélectrique de l'eau en comparaison de solvants organiques usuels et du produit ionique K_w de l'eau en fonction de la température ($P = 25 \text{ MPa}$)

La Figure 1-10 illustre l'augmentation du produit ionique K_w de l'eau en fonction de la température. Entre 250 et 300 °C, la dissociation de l'eau est ainsi 1000 fois plus importante que dans les conditions ambiantes. Au contraire, le produit ionique s'effondre dans le domaine supercritique. Cette évolution de la dissociation de l'eau avec la température aura des conséquences sur les mécanismes réactionnels : les réactions ioniques, catalysées par des acides ou des bases, seront nettement favorisées dans l'eau sous-critique ; alors que les réactions radicalaires seront privilégiées en conditions supercritiques [16].

Avec l'augmentation de la température, la polarité de l'eau diminue jusqu'à atteindre des polarités comparables à celles de solvants apolaires : c'est ce qu'illustre la diminution de la constante diélectrique (Figure 1-10). Ceci permet à l'eau sous-critique et supercritique d'assurer une bonne solubilisation des molécules

organiques. A haute température et haute pression, les autres propriétés physico-chimiques de l'eau sont également affectées. En particulier, la densité et la viscosité de l'eau diminuent, tandis que la diffusivité est améliorée [16]. Ainsi, le changement des propriétés de l'eau dans les domaines sous-critique et supercritique favorisent la réactivité (ionique ou radicalaire), tout en offrant des conditions favorables au transfert de matière. Ces propriétés se révèlent intéressantes pour mettre en œuvre les procédés hydrothermaux de conversion thermo-chimique de biomasse, décrits dans le paragraphe suivant.

3.1.2. Présentation des principaux procédés hydrothermaux

Les procédés hydrothermaux utilisent l'eau en tant que solvant, réactif et catalyseur des réactions de dégradation de la matière organique. La Figure 1-11 présente les différents procédés hydrothermaux de production de biocombustibles en fonction des conditions opératoires. Les procédés d'oxydation hydrothermale – oxydation par voie humide [39] et oxydation en eau supercritique [40] – ne seront pas traités dans ce travail.

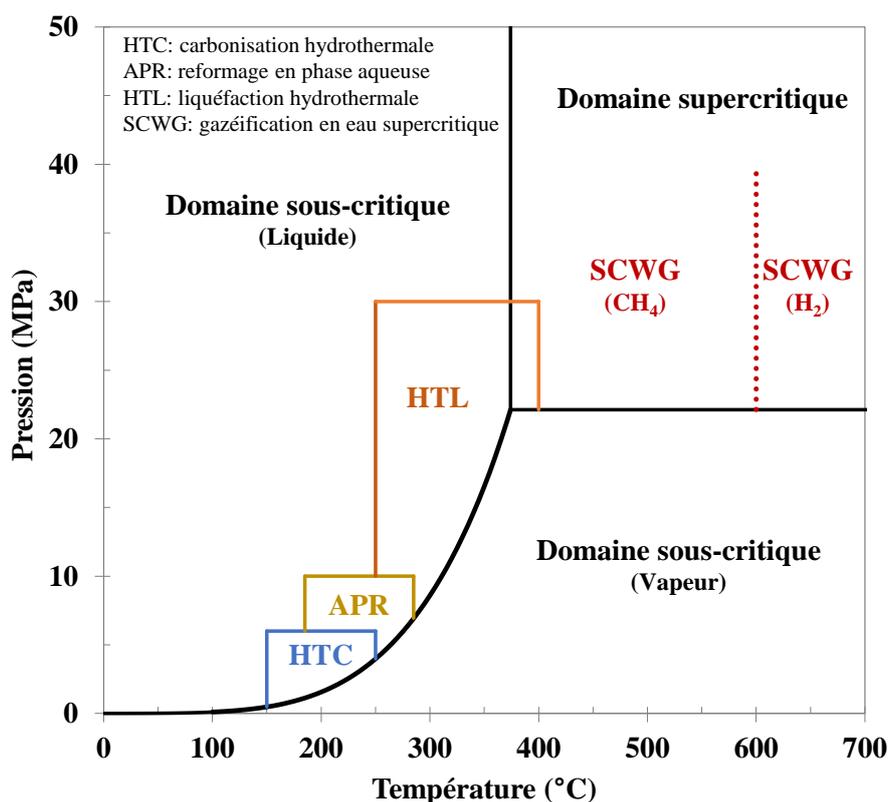


Figure 1-11. Procédés hydrothermaux dans le diagramme Pression-Température de l'eau

Aux basses températures (150-250 °C) et pour des temps de réaction de plusieurs heures, le procédé de carbonisation hydrothermale (*HTC* pour *Hydrothermal Carbonisation*) permet de former un hydrochar (solide carboné) utilisable pour de nombreuses applications, notamment dans les secteurs de l'énergie, de l'agriculture et de la catalyse [41]. Aux températures légèrement supérieures, le procédé de reformage en Phase Aqueuse (*APR* pour *Aqueous Phase Reforming*) permet de générer de l'hydrogène *in situ*, utilisé via des réactions catalytiques hétérogènes pour l'hydrogénation des composés issus de la dégradation de la biomasse [42]. La liquéfaction hydrothermale (*HTL* pour *Hydrothermal Liquefaction*) convertit la biomasse en une bio-huile de fort pouvoir calorifique, à des températures généralement comprises entre 250 et 400 °C et à des pressions supérieures à la

pression de vapeur saturante de l'eau [17]. Ce procédé fera l'objet d'une description détaillée dans la suite de ce document. Au-delà du point critique de l'eau, la formation de gaz est favorisée par la prédominance des réactions radicalaires. Dans ces conditions, le procédé de gazéification en eau supercritique (*SCWG* pour *Supercritical Water Gasification*) produit un gaz combustible dont la composition dépend des conditions opératoires : riche en méthane aux plus basses températures (400-600 °C), le gaz est majoritairement composé de H₂ et CO₂ au-delà de 600 °C [43].

3.2. La liquéfaction hydrothermale : définition et principaux facteurs d'influence

3.2.1. Présentation du procédé

La liquéfaction hydrothermale, connue sous l'abréviation de *HTL* pour *Hydrothermal Liquefaction*, est un procédé de conversion thermochimique de la biomasse dans l'eau sous-critique. Ce procédé se déroule typiquement à des températures comprises entre 250 et 400 °C et à des pressions comprises entre 10 et 25-30 MPa. Les temps de réaction varient entre quelques secondes et plusieurs dizaines de minutes en fonction de la nature du dispositif expérimental. La réaction peut, de plus, faire appel à des additifs favorisant la conversion. La liquéfaction hydrothermale forme en majorité des composés organiques hydrophobes, regroupés sous la dénomination générique de bio-huile (aussi appelé *biocrude* dans la littérature, par analogie au pétrole non raffiné). Dans l'eau sous-critique, la biomasse est soumise à de nombreuses réactions de dégradation et de condensations qui aboutissent à la génération de quatre phases : la bio-huile, un résidu solide carboné appelé *char*, une phase aqueuse contenant de la matière organique sous forme de composés polaires, et une phase gazeuse principalement formée de CO₂, souvent en faible quantité.

3.2.2. La bio-huile de liquéfaction hydrothermale

Définition

Le principal produit d'intérêt de la liquéfaction hydrothermale est la bio-huile, parfois aussi appelée *biocrude*. Dans la littérature, il n'existe pas de définition commune de la bio-huile, même s'il est rapporté qu'elle correspond à un mélange complexe de composés organiques de diverses natures, à la fois polaires (acides, cétones, dérivés phénoliques et furaniques...) et apolaires (alcanes, alcènes, hydrocarbures aromatiques) [17,44]. La définition de la bio-huile est dépendante de la procédure expérimentale de récupération des produits après réaction. Outre les coproduits (gaz et phase aqueuse), le procédé génère un résidu organique hydrophobe se composant à la fois de produits solides et liquides, dont la séparation à l'échelle du laboratoire est généralement réalisée par extraction avec un solvant organique. Cette étape permet de définir deux produits : la fraction solide insoluble est appelée le *char*, tandis que la fraction soluble correspond à la bio-huile.

Afin de séparer les produits de liquéfaction hydrothermale, trois procédures sont utilisées dans la littérature, correspondant à deux modes opératoires différents (Figure 1-12). Dans le premier cas (procédure 1), la phase aqueuse est séparée des produits de réaction avant l'étape d'extraction par solvant. Dans le second cas (procédures 2 et 3), le solvant organique est ajouté directement au mélange après réaction. D'autres procédures

sont utilisées de façon plus anecdotique, comme la récupération de bio-huile par extraction de la phase aqueuse [45,46] ou distillation de la phase aqueuse afin de récupérer les composés organiques en solution [47]. Les étapes de séparation des produits revêtent une grande importance quant aux résultats finaux. Par exemple, appliquer l'extraction par solvant à l'ensemble des produits au lieu de l'appliquer uniquement au résidu organique brut peut affecter les rendements et la qualité de la bio-huile, du fait de l'affinité de certaines molécules de la phase aqueuse avec le solvant d'extraction [48,49]. Les conditions de pH de la phase aqueuse, ou encore l'humidité du résidu organique, peuvent également affecter les résultats. De la même façon, l'utilisation d'un solvant miscible avec l'eau signifie que la bio-huile est susceptible de contenir des espèces inorganiques auparavant dissoutes en phase aqueuse.

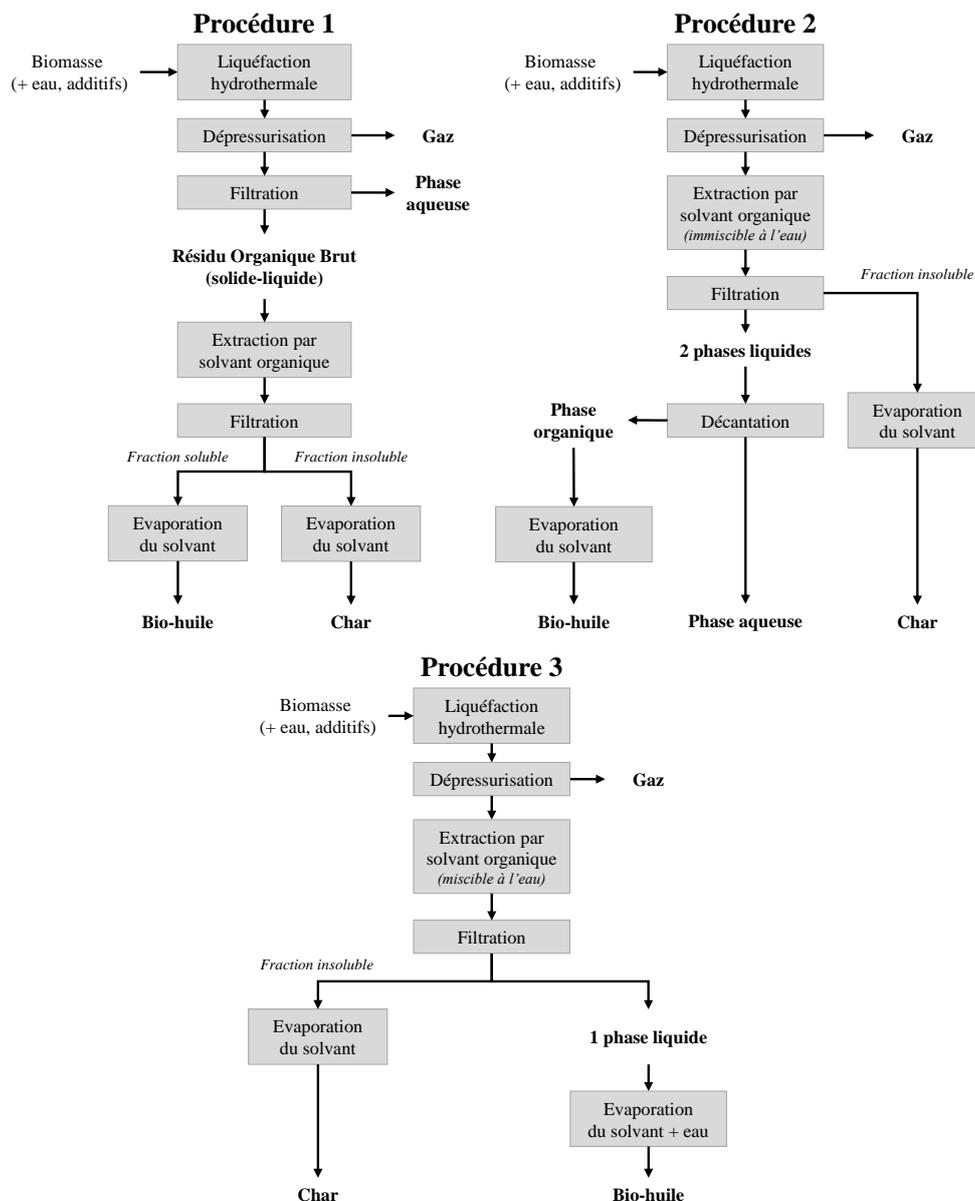


Figure 1-12. Procédures expérimentales de récupération des produits de liquéfaction hydrothermale

Un grand nombre de solvants a été utilisé dans la littérature pour séparer la bio-huile du char. Le dichlorométhane est le solvant le plus utilisé, seul [45,46,50–65] ou combiné à des solvants moins polaires [66–

68]. D'autres solvants ont aussi été utilisés, tels que le chloroforme [69–71], l'acétone [47,72–75], le tétrahydrofurane [76], ou encore des alcanes et des composés aromatiques [71,77–79]. Enfin, les produits de liquéfaction peuvent aussi être fractionnés par l'utilisation de plusieurs solvants de polarité différente [66–68,80–87]. Le choix du solvant d'extraction peut directement affecter la quantité et la qualité de la bio-huile récupérée, mais cette influence est rarement discutée dans la littérature. Seules quelques études ont abordé cette problématique, concluant à l'importance de la polarité du solvant [48,49,65,71,88]. Valdez *et al.* [71] ont obtenu de meilleurs rendements de bio-huile par l'utilisation de solvants apolaires (alcanes) en comparaison de solvants polaires (ex : dichlorométhane), lors de la liquéfaction hydrothermale de *Nannochloropsis sp.* Au contraire, notre équipe a observé des rendements supérieurs dans le cas des solvants polaires pour la liquéfaction hydrothermale de drêches de cassis [48]. Ceci souligne l'importance d'adapter le choix du solvant d'extraction à la nature de la biomasse convertie. Dans le cas des micro-algues, riches en lipides, les solvants apolaires semblent plus adaptés que les solvants polaires. Ces derniers seront préférés pour des biomasses riches en fibres et protéines.

En relation avec les procédures expérimentales, la définition des rendements a également une influence sur les résultats rapportés dans la littérature. Le rendement de bio-huile peut ainsi être défini par rapport à la matière volatile initialement contenue dans la biomasse [45,51,57,59,69,72,79] ou par rapport à la matière sèche libre ou non de cendres [46,50,53,54,56,58,60,61,63,70,71,75]. Alternativement, il peut être calculé par différence en tant que rendement liquide global [73], ou encore inclure les organiques dissous en phase aqueuse [89]. Du fait des nombreuses particularités entre les différentes études – du choix du solvant d'extraction jusqu'à la définition des rendements –, il est évident que le terme de bio-huile englobe un ensemble complexe de produits dont la quantité et la qualité peuvent varier. La bio-huile se définit ainsi comme l'ensemble des composés organiques solubles dans un solvant particulier. Pour ces raisons, il est donc difficile de comparer entre eux plusieurs travaux de la littérature utilisant des procédures de séparation différentes, à la fois en termes de rendements et de propriétés des bio-huiles.

Propriétés de la bio-huile

Dans la littérature, la composition moléculaire de la fraction volatile des bio-huiles est souvent caractérisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse (GC-MS), mettant en évidence les composés majoritaires parmi des milliers de structures : molécules phénoliques et furaniques, cétones cycliques, hétérocycles azotés ou encore dérivés d'acides gras sont ainsi souvent détectés, en fonction du type de biomasses étudiées [27]. Bien que la caractérisation par GC-MS donne des informations importantes, elle n'est pas adaptée à la fraction non-volatile de la bio-huile qui peut représenter jusqu'à la moitié de la masse [48,71]. D'autres informations plus globales peuvent être tirées de la caractérisation des propriétés physico-chimiques des bio-huiles.

Les propriétés des bio-huiles de liquéfaction hydrothermale sont analysées par analogie avec les caractérisations des combustibles fossiles classiques, à des fins de comparaison. La comparaison avec les bio-huiles de pyrolyse est également souvent réalisée. Les propriétés mesurées sont diverses. De façon classique, la composition élémentaire, le pouvoir calorifique et parfois la teneur en eau des huiles de liquéfaction hydrothermale sont rapportées. D'autres propriétés sont plus rarement mesurées : viscosité, volatilité, ou encore les indices d'acide et d'iode. Ces deux dernières propriétés sont inspirées de la filière du biodiesel [90], et

servent à évaluer le potentiel corrosif et le degré d'insaturation des huiles. Dans le Tableau 1-1, les ordres de grandeur de plusieurs propriétés des bio-huiles sont comparés avec les caractéristiques des bio-huiles de pyrolyse et de combustibles fossiles classiques.

Tableau 1-1. Comparaison des propriétés des bio-huiles de liquéfaction hydrothermale et de pyrolyse avec les spécifications de combustibles fossiles classiques [17,45,48,75,90–96]

	Huile de liquéfaction hydrothermale	Huile de Pyrolyse (bois, biomasse lignocellulosique)	Essence	Fioul domestique
Composition élémentaire (% sur sec)				
Carbone	60-80	55-70	85-88	86,5
Hydrogène	5-10	5-10	12-15	13,3
Oxygène	10-20	35-50	0	Traces
Azote	0-5	0-1	Traces	50-400 ppm
Soufre	< 1	< 1	Traces	< 0,2
Teneur en eau (%)	< 10	25	-	0,2-1,5
Pouvoir Calorifique Supérieur (MJ kg⁻¹)	30-40	16-23	46,5	43
Viscosité (mPa.s)	40-210 (60 °C)	15,6 (40 °C)	0,3-0,4 (20 °C)	7,9-8,4 (20 °C)
Indice d'acide (mg_{KOH} par g_{bio-huile})	30-160	40-110	-	< 0,5 ⁽¹⁾
Indice d'iode (g_{I₂} par 100g_{bio-huile})	120-150	150-200	-	< 120 ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Spécifications pour le biodiesel incorporable au fioul fossile

Les bio-huiles de liquéfaction hydrothermale se distinguent nettement des bio-huiles de pyrolyse. En particulier, elles possèdent un meilleur pouvoir calorifique, du fait de leur plus faible teneur en oxygène (teneur en eau, composés organiques oxygénés). La faible teneur en oxygène des bio-huiles de liquéfaction hydrothermale représente un avantage non seulement d'un point de vue énergétique, mais aussi du point de vue de la réduction des risques de corrosion. Cependant, les huiles de liquéfaction hydrothermale sont plus riches en azote que les huiles de pyrolyse, majoritairement du fait des ressources traitées. En effet, la liquéfaction hydrothermale s'intéresse à la conversion de biomasses riches en protéines, telles que les micro-algues ou les résidus agroalimentaires, alors que la pyrolyse est plutôt utilisée pour traiter du bois et des résidus lignocellulosiques dont la teneur en azote est très faible. La présence d'hétéroatomes telles que l'azote et le soufre peut se révéler problématique, car la combustion de l'huile générera des oxydes polluants (NO_x, SO_x). La comparaison avec les combustibles classiques montre la nécessité de raffiner les huiles avant utilisation en tant que carburants, afin d'en réduire la teneur en hétéroatomes.

L'hydrophobicité des huiles de liquéfaction hydrothermale leur confère une faible teneur en eau, ce qui représente un avantage vis-à-vis des huiles de pyrolyse. En effet, une faible teneur en eau est synonyme d'un meilleur pouvoir calorifique, mais aussi d'une propension réduite à la corrosion, ainsi qu'aux risques de développement bactériens et d'oxydation lors des stockages à long terme. Cependant, la teneur en eau des huiles de liquéfaction hydrothermale est nettement supérieure aux spécifications des combustibles commerciaux (ex : 1,5 % pour les fiouls lourds, 0,2% pour les fiouls domestiques).

Au contraire des huiles de pyrolyse, les huiles de liquéfaction hydrothermale sont particulièrement visqueuses, dotées de viscosités équivalentes à plusieurs centaines de fois celle de l'eau et des combustibles

commerciaux [48,75]. La forte viscosité des huiles de liquéfaction hydrothermale est notamment liée à leur poids moléculaire important, mesurable par chromatographie d'exclusion de taille [54,60]. Connaître la distribution de masses molaires de la bio-huile peut s'avérer intéressant afin d'évaluer le comportement à la distillation de ces produits. En effet, cette propriété fait partie des exigences réglementaires sur les combustibles commerciaux. L'analyse thermogravimétrique peut être utilisée pour évaluer la courbe de distillation de la bio-huile, et classer sa volatilité en termes de coupes pétrolières [54,60,97,98].

Enfin, les bio-huiles de liquéfaction hydrothermale montrent un écart significatif en termes d'acidité et d'insaturations en comparaison des combustibles commerciaux. Ainsi, le raffinage se révélera nécessaire avant d'envisager l'utilisation de bio-huiles pour des applications dans des chaudières ou des moteurs. Les propriétés des bio-huiles sont très variables, et dépendent notamment du type de ressources, des conditions opératoires de la conversion, mais aussi des étapes de purification post-conversion. Dans la partie suivante, l'influence de plusieurs paramètres sur les résultats de liquéfaction hydrothermale de biomasse est détaillée.

3.2.3. Influence des paramètres opératoires sur les résultats de liquéfaction hydrothermale

Influence de la température, de la pression et du temps de réaction

La température opératoire affecte la distribution des produits de liquéfaction hydrothermale. Une revue de la littérature menée par Akhtar et Amin [44] a identifié une température optimale proche de 300 °C, permettant de maximiser le rendement de bio-huile. Des températures inférieures mènent à des rendements de bio-huile négligeables, du fait d'une mauvaise hydrolyse des biopolymères constitutifs de la biomasse [82]. L'augmentation de la température permet ainsi d'activer les réactions de fragmentations et de condensations aboutissant à la formation des produits, dont la bio-huile. Au-delà de l'optimum, l'augmentation de la température vers le domaine supercritique est responsable d'une diminution du rendement de bio-huile en faveur du char et du gaz, du fait d'une prédominance des réactions radicalaires de fragmentation et de polymérisation dans ces conditions [99]. L'augmentation de la température est alors responsable d'une diminution du rendement massique de bio-huile, mais pourrait dans le même temps en réduire la teneur en oxygène [100].

L'influence de la pression est incertaine sur les résultats de la liquéfaction hydrothermale. Alors qu'une influence relativement faible est rapportée dans le domaine sous-critique, des influences positives ou négatives pour la dégradation de la biomasse et le rendement de bio-huile sont rapportées en proche-critique et dans le domaine supercritique [44]. L'augmentation de la pression augmente la densité de l'eau, ce qui peut à la fois faciliter l'accès des molécules d'eau à la biomasse pour la dégrader, mais aussi avoir l'effet inverse et protéger certaines liaisons par un effet de « cage ». Enfin, l'augmentation de la pression permet aussi d'augmenter le produit ionique de l'eau [101]. Ceci peut potentiellement améliorer son pouvoir d'hydrolyse, mais cette influence est généralement négligeable dans les gammes de pressions considérées pour la liquéfaction hydrothermale : par exemple, à 300 °C, il faut que la pression augmente de 250 à 2000 bar pour que le produit ionique de l'eau augmente d'environ un ordre de grandeur [101].

Le temps de réaction a une influence non négligeable sur la distribution des produits de réaction. Dans les conditions de la liquéfaction hydrothermale, l'hydrolyse des biopolymères de la biomasse et la dégradation des

monomères qui en résultent ont lieu dans des intervalles de temps de l'ordre de la minute [102]. L'augmentation du temps de réaction mène ainsi généralement à une diminution du rendement en bio-huile au profit du gaz et du char, du fait du déroulement de réactions secondaires de dégradation [44]. Dans les faits, la température et le temps de réaction sont deux paramètres couplés : un temps long de réaction peut être favorable au rendement en bio-huile pour une température suffisamment basse, alors qu'il favorisera la formation de gaz et de char à plus hautes températures [83]. En résumé, le rendement de bio-huile peut être maximisé en ajustant la température et le temps de réaction. Cependant, la distribution des produits de liquéfaction hydrothermale dépend aussi de la nature de la biomasse (structure et composition).

Influence de la nature de la biomasse

La distribution des produits de liquéfaction hydrothermale de la biomasse dépend de la composition et de la structure de la ressource convertie. A titre d'exemple, une étude comparative de liquéfaction hydrothermale de boues d'épuration, paille de riz et micro-algues dans des conditions identiques (350 °C, 20 minutes) a montré que la conversion de la première ressource permettait d'obtenir un meilleur rendement de bio-huile, ainsi qu'une bio-huile de meilleur pouvoir calorifique [27]. Cet exemple montre que l'hétérogénéité de composition et de structure de la biomasse impactent à la fois la quantité et la qualité des produits. En particulier :

- La proportion de char produite est fortement corrélée à la teneur en lignine de la biomasse : plus la ressource est riche en lignine, plus la proportion de char est importante. Ceci est principalement dû à la résistance chimique de la lignine à l'hydrolyse : Karagöz *et al.* [82] rapportent par exemple une conversion de 70,1 % de la cellulose à 280 °C alors que la lignine n'est convertie qu'à 40,0 % à la même température, menant par là-même à un rendement en char plus important.
- Les fibres cellulosiques sont très réactives et se dégradent pour produire principalement du char et des organiques dissous en phase aqueuse : sucres, acides carboxyliques, cétones, aldéhydes, dérivés furaniques et phénoliques [103].
- Enfin, la conversion de ressources riches en lipides et protéines va permettre l'obtention de forts rendements en bio-huile, par la formation de composés à longue chaîne aliphatique tels que des acides gras et leurs dérivés (esters, amides), ainsi que par la formation d'hétérocycles azotés [104,105].

La réactivité des molécules citées ci-dessus sera discutée en détail dans la partie 4 de ce chapitre. Afin de favoriser le rendement de bio-huile et compenser les effets d'une composition initiale de la biomasse défavorable, plusieurs additifs peuvent être utilisés.

Influence de l'utilisation d'additifs : catalyseurs, solvants et gaz de process

Plusieurs types d'additifs peuvent être utilisés afin de favoriser la sélectivité de la transformation hydrothermale envers le rendement de bio-huile. En comparaison des procédés de conversion par voie sèche, le premier additif important est l'eau. En effet, la dilution de la biomasse est un paramètre-clé de la liquéfaction hydrothermale. Des milieux dilués sont généralement favorables au rendement en produits liquides et gazeux, alors qu'un milieu plus concentré tend à générer plus de char [44,106]. Aux fortes concentrations de biomasse, la concentration d'intermédiaires réactifs dans le milieu est plus élevée qu'en conditions diluées. Ceci peut avoir pour effet d'augmenter les probabilités de recombinaison de ces intermédiaires pour former du char. Au

contraire, en conditions diluées, la biomasse bénéficie d'une meilleure disponibilité des molécules d'eau à même de réagir et de catalyser les réactions.

Les autres additifs utilisés sont principalement des sels basiques et des espèces réductrices visant à favoriser la conversion de la biomasse, à stabiliser les intermédiaires réactionnels et à inhiber des réactions secondaires de condensations menant à la formation de char. Des hydroxydes et carbonates alcalins (NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃) ont été largement utilisés dans le but de réduire le rendement de char au profit de la bio-huile [17,106,107]. Ils sont responsables d'un changement de pH dans le milieu réactionnel, permettant de conduire la conversion en milieu basique. Ceci permet notamment d'améliorer l'hydrolyse des fibres de la biomasse [108,109] et d'inhiber les réactions de repolymérisation [81,106,107]. Cependant, l'utilisation d'espèces alcalines peut aussi être à l'origine de réactions de saponification pour les biomasses riches en lipides, aboutissant à une réduction du rendement en bio-huile [56]. Bien que les mécanismes soient encore méconnus, d'autres effets des espèces alcalines évoqués dans la littérature sont la catalyse de la réaction de gaz à l'eau permettant l'apport d'hydrogène *in situ* [110], ou encore la catalyse de la décarboxylation des acides gras et des sucres [111,112]. Cette réaction améliore la qualité des bio-huiles, car elle permet la désoxygénation des produits *via* la formation de CO₂, sans en affecter la teneur en hydrogène. L'apport d'hydrogène dans le milieu réactionnel s'avère nécessaire afin de stabiliser les intermédiaires réactifs, et il peut également être réalisé par l'utilisation de gaz ou de (co)-solvants réducteurs.

Plusieurs gaz ont été utilisés dans la littérature afin d'assurer une atmosphère réductrice au milieu réactionnel, tels l'hydrogène H₂, le monoxyde de carbone CO ou du gaz de synthèse [45,79]. Yin *et al.* [45] ont rapporté une amélioration du rendement de bio-huile produite par liquéfaction hydrothermale de lisier de porc en présence de CO et de H₂, en comparaison d'une atmosphère inerte (N₂) et d'une atmosphère partiellement oxydante (air). L'apport bénéfique des gaz réducteurs sur les produits de liquéfaction hydrothermale est cependant nuancé dans la littérature. Certains auteurs indiquent la nécessité d'utiliser des catalyseurs hétérogènes afin de faciliter l'adsorption des gaz, pour pallier les problèmes de transfert de matière entre le gaz et les espèces en solution [44]. Une autre approche est de s'affranchir de la phase gaz, et de réaliser la liquéfaction de la biomasse en présence d'autres solvants, alors utilisés en tant que co-solvants ou en remplacement de l'eau. Les solvants utilisés dans ce cas sont dits « donneurs d'hydrogènes » : ce sont par exemple des hydrocarbures polycycliques comme la tétraline, dont l'élimination de 2 atomes d'hydrogène produit le naphthalène [113].

Les résultats de liquéfaction hydrothermale de la biomasse, et des résidus agroalimentaires, peuvent être extrêmement variables en fonction de la composition initiale du substrat. C'est ce qui a été brièvement évoqué dans la discussion sur l'influence de la nature de la biomasse, et ce que présente la revue des applications de la liquéfaction hydrothermale aux résidus agroalimentaires dans la partie 5 de ce chapitre. L'optimisation de la production de bio-huile, en fonction de la nature de la ressource, passe donc nécessairement par la connaissance et la compréhension des mécanismes de conversion des composantes de la biomasse et de leurs éventuelles interactions. Dans la partie suivante, les études de la littérature sur la réactivité des molécules modèles des résidus agroalimentaires sont présentées. La conversion hydrothermale des composés modèles individuels, mais aussi les phénomènes d'interaction, sont développés. L'influence des espèces inorganiques sur les résultats de la liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires ne sera pas traitée en détail dans ce document, mais des informations peuvent être trouvées dans la littérature [114].

4. Conversion hydrothermale des molécules modèles des résidus agroalimentaires

Cette partie s'intéresse aux études de conversion hydrothermale de molécules modèles des résidus agroalimentaires, seules et en mélanges, dans des conditions représentatives de la liquéfaction.

4.1. Réactivité hydrothermale des composés purs

Comme l'a montré le paragraphe 1, la biomasse est composée en grande partie de biopolymères aux structures et fonctions différentes. Malgré ces différences, les biopolymères suivent un schéma commun de dégradation dans les conditions hydrothermales. En effet, une première réaction d'hydrolyse permet de dépolymériser ces macromolécules et de libérer des monomères réactifs dans le milieu réactionnel. Ceux-ci vont par la suite subir un grand nombre de réactions et former les produits de conversion hydrothermale.

4.1.1. Conversion hydrothermale des fibres de biomasse

Conversion hydrothermale des fibres cellulosiques : cellulose et hémicelluloses

La conversion hydrothermale de la cellulose a été largement étudiée dans la littérature, et les mécanismes sont aujourd'hui relativement bien connus pour cette molécule. En particulier, il est possible de citer ici les travaux de Sasaki [115,116], ou plus récemment le travail de thèse de Danilo Cantero [117], même si de nombreux travaux existent et proposent des mécanismes réactionnels [102,118–120]. L'hydrolyse de la cellulose a lieu dans les conditions hydrothermales au-delà de 250 °C, libérant dans le milieu des oligosaccharides et du glucose. Cette réaction est rapide : par exemple, la cellulose est entièrement hydrolysée en 2 minutes à 280 °C [102]. En fonction de la température, l'hydrolyse de la cellulose se déroule selon deux mécanismes différents : alors que la réaction suit majoritairement un mécanisme hétérogène dans le domaine sous-critique, elle se déroule selon un mécanisme homogène au voisinage et au-delà du point critique de l'eau [109,116,121,122]. Ceci s'explique notamment par la perte de cristallinité de la cellulose avec l'augmentation de la température et de la pression, permettant sa dissolution dans l'eau, comme l'ont observé *in situ* Deguchi *et al.* [121,122].

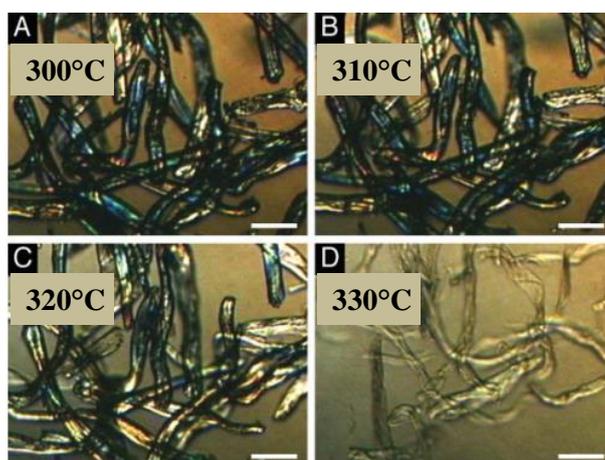


Figure 1-13. Dissolution de la cellulose dans l'eau entre 300 °C et 330 °C à 25 MPa [121,122]

La perte de cristallinité du biopolymère est l'étape limitante de l'hydrolyse de la cellulose dans les conditions hydrothermales. Ainsi, l'hydrolyse peut être accélérée par une augmentation de la température, permettant de favoriser le mécanisme homogène et les phénomènes pyrolytiques participant à la dépolymérisation [115,116,123], ou encore par un prétraitement de la cellulose afin d'en réduire la cristallinité et de faciliter l'accès aux liaisons osidiques au sein du réseau de liaisons hydrogène [124].

A l'image de la cellulose, l'hydrolyse des hémicelluloses libère des oligosaccharides et du xylose dans le milieu réactionnel. Le caractère amorphe des hémicelluloses les rend plus sensibles à l'hydrolyse, qui se déroule dès 180 °C [125–127]. Au sein des fibres de biomasse lignocellulosique, les zones amorphes sont ainsi hydrolysées en premier, libérant alors l'accès aux parties les plus cristallines. Du fait des similarités de réactivité avec la cellulose, les hémicelluloses ont suscité un intérêt plus limité dans la littérature. Les principales études, répertoriées notamment par Garrote *et al.* [128], se concentrent sur l'hydrolyse d'hémicelluloses dans des conditions relativement douces (200-230 °C) afin de produire des xylo-oligosaccharides, oligomères d'intérêt pour les industries pharmaceutique et agroalimentaire. Le seul point notable est l'influence des substituants des hémicelluloses sur les vitesses d'hydrolyse : alors que les substituants acétylés catalysent l'hydrolyse par libération d'acide acétique [18], les acides uroniques sont responsables d'un ralentissement de la réaction [15].

La liquéfaction hydrothermale des fibres cellulosiques est dominée par la formation de char et de molécules organiques solubles en phase aqueuse. De faibles quantités de gaz et de bio-huile sont aussi formées au-delà de 250 °C, du fait de l'activation de l'hydrolyse de la cellulose et des réactions de condensation des intermédiaires de la phase aqueuse [129,130]. Pavlovič *et al.* [103] rapportent l'obtention d'un rendement maximum de 21 % de bio-huile pour la liquéfaction hydrothermale de cellulose à 250 °C pendant 60 min. De la même façon, Gao *et al.* [131] ont obtenu un faible rendement de bio-huile de 11,61 % par liquéfaction hydrothermale de xylane à 300 °C pendant 30 min.

Dans les conditions de la liquéfaction, les monosaccharides – glucose pour les hexoses et xylose pour les pentoses – sont très rapidement convertis. Par exemple, Cantero [117] indique qu'un temps de séjour d'environ 40 secondes est nécessaire à la conversion totale du glucose à 300 °C. La conversion des monosaccharides se déroule selon trois mécanismes principaux : rupture de liaisons C-C par rétro-aldolisation, déshydratation acido-catalysée formant des dérivés furaniques et isomérisation appelée transformation de *Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein* [132–140]. D'autres réactions secondaires sont à l'origine de la formation de dérivés phénoliques, d'intermédiaires légers oxygénés, ainsi que de produits gazeux (CO₂) et d'autres hydrocarbures [76]. La Figure 1-14 et la Figure 1-15 illustrent quelques-uns des nombreux chemins réactionnels de dégradation des monosaccharides dans les conditions de la liquéfaction hydrothermale, ainsi que les similarités de réactivité entre les hexoses (glucose) et les pentoses (xylose). Comme l'illustrent les figures ci-dessous, les produits de conversion hydrothermale des monosaccharides sont extrêmement variés. Ils consistent en un mélange d'aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, furanes, phénols, cétones cycliques et d'autres composés présents en faibles quantités [103,141]. La particularité des hémicelluloses est de former principalement du furfural par déshydratation du xylose [131,142].

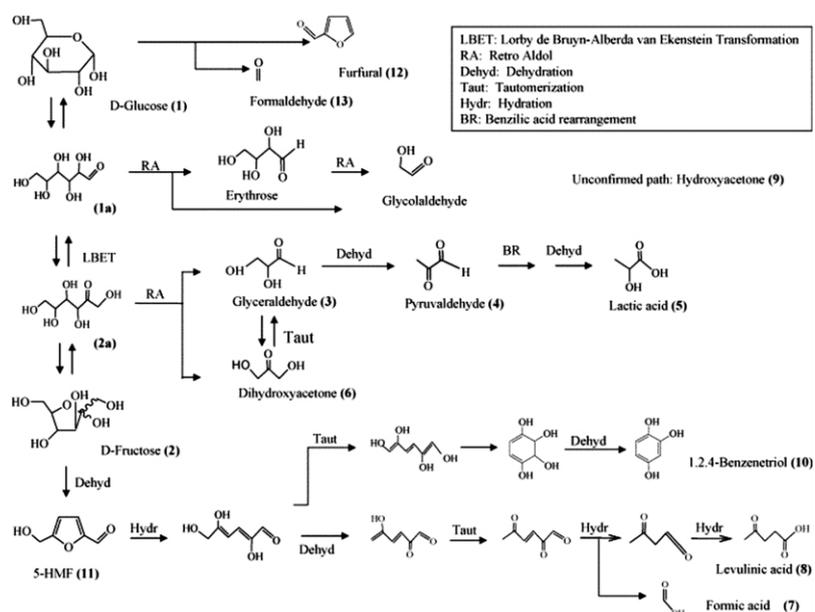


Figure 1-14. Schéma réactionnel de la conversion hydrothermale du glucose [136]

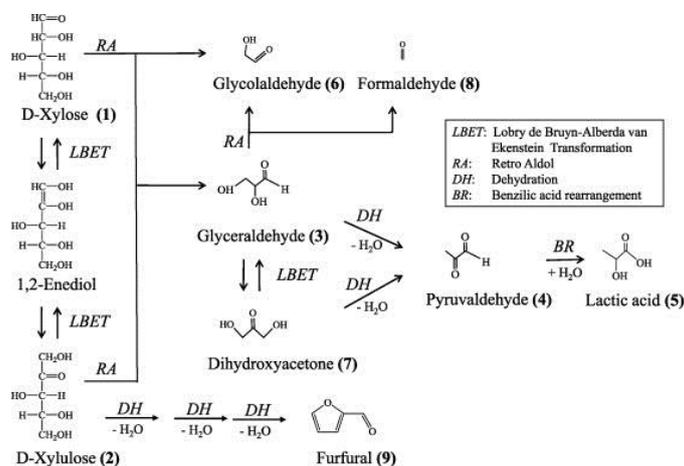


Figure 1-15. Schéma réactionnel de la conversion hydrothermale du xylose [137]

Les conditions opératoires influent sur la compétition entre les nombreux mécanismes de conversion hydrothermale des monosaccharides. Les principaux facteurs d'influence sont le couple Température-Pression [135–137,143], le temps de réaction et les conditions de pH du milieu réactionnel [46,140,144]. Ainsi, l'augmentation de la température et du temps de réaction est responsable d'une augmentation des rendements de gaz et de char, au détriment de la bio-huile, du fait du développement de réactions secondaires [103,143]. Des conditions de faible température et haute pression, ainsi que des conditions de pH acide, sont favorables aux déshydratations menant à la formation de composés furaniques. Au contraire, les réactions de fragmentation (rétro-aldolisation), sont favorisées à haute température et plus faible pression, ainsi qu'à pH basique. Dans ce cas, une proportion plus importante de fragments légers polaires est produite en phase aqueuse.

Il est possible de limiter la formation indésirable de char au cours de la liquéfaction hydrothermale des fibres cellulosiques. Des conditions diluées, une chauffe rapide et des conditions basiques sont notamment favorables à cette inhibition [46,124]. En effet, le char est principalement formé par repolymérisation des intermédiaires furaniques issus des monosaccharides, et par déshydratation directe des polymères cellulosiques. Afin de limiter

la formation de char au profit d'une stabilisation de la bio-huile, il est donc nécessaire de limiter les phénomènes de déshydratation, grâce à l'utilisation d'additifs appropriés. Ceux-ci peuvent être des gaz réducteurs (CO, H₂) ou encore des additifs alcalins (ex : Na₂CO₃) permettant de conduire la liquéfaction hydrothermale des fibres cellulosiques en milieu basique [46,144]. Il en résulte notamment une solubilisation plus importante de la matière organique en phase aqueuse, sous forme d'anions d'acides carboxyliques, et une réduction de la formation de char grâce à une inhibition des déshydratations acido-catalysées menant à la formation d'intermédiaires furaniques de polymérisation.

Conversion hydrothermale de la lignine

De nombreuses études de la littérature se sont intéressées à la conversion hydrothermale de la lignine. Dans les conditions hydrothermales, l'hydrolyse des liaisons éther β -O-4 entre les monomères de la lignine a lieu à des températures supérieures à 200 °C [118], même si des températures plus importantes sont généralement nécessaires pour obtenir une conversion quantitative [82]. Les oligomères et monomères phénoliques libérés par l'hydrolyse de la lignine se dégradent ensuite selon des mécanismes d'hydrolyse des groupements méthoxyles, de rupture de liaisons C-C, d'alkylation et de condensation. Alors que les noyaux aromatiques sont relativement stables, y compris à haute température, les fragmentations des chaînes substituant les oligomères et monomères de lignine forment des acides carboxyliques, des alcools ou encore des aldéhydes [145–148].

La liquéfaction hydrothermale de la lignine génère principalement des dérivés phénoliques en phase aqueuse et une proportion importante de char. Celui-ci peut représenter jusqu'à 90 % de la quantité initiale de lignine [149–152], et peut même être formé par condensation de dérivés monomériques initialement à l'état liquide, comme le guaiacol [153]. Les molécules produites en phase aqueuse sont majoritairement des dérivés monomériques aromatiques et phénoliques (ex : guaiacol, syringol, crésol, catéchol), mais aussi des acides hydroxybenzoïques (ex : acide vanillique) et hydroxycinnamiques (ex : acide p-coumarique) [19]. Les mécanismes réactionnels de conversion hydrothermale de la lignine ont été étudiés à la fois à partir du biopolymère [150,151,154–159] et de plusieurs composés modèles monomériques ou dimériques parmi lesquels le guaiacol, le catéchol ou encore le benzyl phényl éther [145,153,160–165]. Ces molécules modèles possèdent des groupements caractéristiques de la lignine, mais ne sont pas à proprement parler des monomères de la lignine. Les nombreuses études de réactivité de la lignine ont mené les auteurs à proposer des mécanismes simplifiés de conversion hydrothermale, dont deux exemples sont présentés en Figure 1-16.

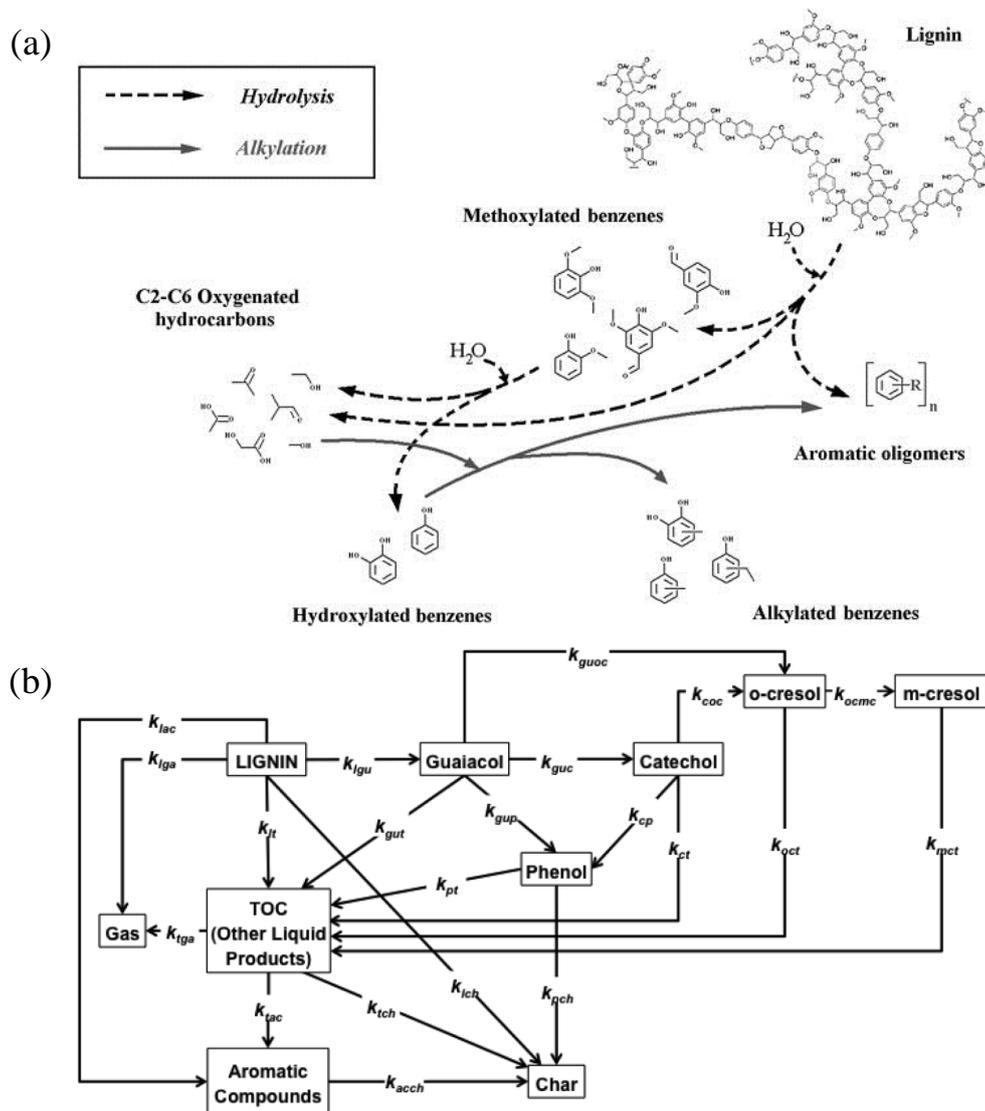


Figure 1-16. Exemples de schémas réactionnels de conversion hydrothermale de la lignine
(a : Barbier *et al.* [145] ; b : Yong et Matsumura [151])

Parmi les paramètres d'influence de la conversion hydrothermale de la lignine, la densité du milieu réactionnel est considérée comme un paramètre-clé, en particulier dans le domaine supercritique. En effet, augmenter la densité de l'eau grâce à la gestion du couple Température-Pression permet d'améliorer la conversion de la lignine [166,167]. De plus, cela permet de limiter les phénomènes de formation de char et favorise les réactions de fragmentation des structures polymériques. Il en résulte une meilleure production de bio-huile, formée d'oligomères et de monomères de plus faibles poids moléculaires [167,168]. La dégradation des structures de hauts poids moléculaires peut également bénéficier d'un allongement des temps de réaction, tandis qu'une augmentation de la température permet d'améliorer la conversion, notamment en favorisant l'hydrolyse des groupements méthoxyles et les réactions d'alkylations des cycles aromatiques [145,154,156,169]. Ceci se traduit par une hausse de la proportion de phénols alkylés avec la température, comparativement aux molécules substituées par des groupements méthoxyles. Enfin, le temps de chauffe influe de façon importante sur le rendement de bio-huile, qui sera d'autant plus grand que le temps de chauffe aura été court [73,82].

Afin de réduire l'important rendement de char au profit d'une meilleure formation de bio-huile, un certain nombre d'additifs ont été utilisés dans la littérature. L'ajout de co-solvants organiques permet notamment de solubiliser la lignine et d'en réaliser la conversion en milieu homogène. En effet, Fang *et al.* [158] ont montré que les principales voies de formation du char suivaient des mécanismes hétérogènes à partir de lignine décomposée sous l'effet de la température. Ainsi, l'utilisation de co-solvants tels que le phénol permet de réduire drastiquement la proportion de char [157,158,167]. Okuda *et al.* [157] rapportent par exemple un rendement de char de seulement 1 % pour la liquéfaction hydrothermale de lignine en présence de phénol. Selon les auteurs, le phénol permet à la fois d'améliorer la dépolymérisation de la lignine, mais aussi d'éviter les phénomènes de repolymérisation. D'autres co-solvants organiques ont également été utilisés, comme l'éthanol [170,171], ou encore des composés modèles de la lignine [163,172]. Une autre stratégie de réduction du char au profit d'une meilleure conversion de la lignine est l'utilisation d'additifs alcalins homogènes (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KOH, NaOH). Ceux-ci permettent d'augmenter le pH du milieu, favorisant ainsi l'hydrolyse basique de la lignine, la formation de dérivés phénoliques monomériques ou dimériques et inhibant les réactions de repolymérisation menant au char [106,108,149,173]. Enfin, l'amélioration de l'hydrolyse de la lignine et la stabilisation des dérivés phénoliques de faibles poids moléculaires pourraient également être obtenues grâce à l'utilisation de catalyseurs hétérogènes [164,174].

Résumé : réactivité hydrothermale des fibres

La liquéfaction hydrothermale des fibres résulte principalement en la production de char et de composés organiques solubles en phase aqueuse. L'étape commune d'hydrolyse permet de libérer dans le milieu réactionnel les monomères : monosaccharides pour les fibres cellulosiques et composés phénoliques pour la lignine. Ces molécules vont par la suite réagir selon un nombre important de réactions différentes, aboutissant à la formation de bio-huile, gaz, char et phase aqueuse. La production de bio-huile par liquéfaction hydrothermale des fibres de biomasse est limitée. Ceci est notamment dû à l'insolubilité partielle ou totale de ces biopolymères dans l'eau aux conditions de la liquéfaction, favorisant les mécanismes hétérogènes de repolymérisation menant à la formation de char insoluble. L'utilisation d'additifs permettant une meilleure solubilisation des fibres dans le milieu, ou encore d'orienter les mécanismes préférentiels grâce au contrôle du pH, permet de pallier partiellement ces problèmes.

4.1.2. Conversion hydrothermale des protéines

La conversion hydrothermale des protéines commence par une étape d'hydrolyse des liaisons peptidiques, libérant dans le milieu réactionnel des oligopeptides et des acides aminés. A température équivalente, l'hydrolyse de la liaison peptidique est plus lente que celle de la liaison β -1-4 de la cellulose [102]. Ceci est notamment dû à une plus grande stabilité de la liaison peptidique. Au cours de l'hydrolyse, les protéines passent par une première phase d'agrégation et de gélification, formant des agrégats solides insolubles dans l'eau. Sous l'effet de la température, ces agrégats sont par la suite dégradés et libèrent des polypeptides intermédiaires, alors hydrolysés pour produire des acides aminés [175].

L'hydrolyse des protéines peut bénéficier de l'ajout de catalyseurs acides tels que CO_2 [102] ou HCl [176], mais aussi d'espèces basiques telles que NaOH qui permettent d'améliorer le rendement en acides aminés [176]. Abdelmoez *et al.* [177] ont montré que les acides aminés sont plus stables aux forts pH qu'aux valeurs de pH

neutres ou acides. En milieu basique, l'hydrolyse des protéines produit plutôt des ions carboxylates que des acides, ce qui permet de ne pas affecter le groupement amine de l'acide aminé en évitant les réactions d'amidation. Du fait du fort potentiel des acides aminés pour des applications à haute valeur ajoutée, la majorité des études de conversion hydrothermale des protéines s'est focalisée sur la production de ces intermédiaires à partir de protéines modèles ou de ressources riches en protéines : résidus du secteur de la pêche [178–183], résidus de l'élevage [183], déchets céréaliers [184] ou composés modèles telles que la protéine de soie [176], de soja [185] ou encore albumine de sérum bovin [102,175,186].

Après l'étape préliminaire d'hydrolyse des protéines, les acides aminés se dégradent rapidement à des températures supérieures à 300 °C, et produisent majoritairement des composés organiques solubles en phase aqueuse : des amines et du CO₂ par décarboxylation, des acides carboxyliques et de l'ammoniac NH₃ par désamination [183,186]. La décarboxylation et la désamination sont les deux principaux mécanismes de conversion hydrothermale des acides aminés, identifiés dans la littérature par des travaux sur deux composés modèles : la glycine et l'alanine [187–190]. Du fait des similarités de structure chimique, les acides aminés complexes peuvent, de plus, se dégrader en acides aminés plus simples : par exemple, la formation de glycine et d'alanine a été observée à partir de sérine [189,191]. L'augmentation de la température opératoire et du temps de réaction permet de favoriser la dégradation des structures les plus complexes vers les acides aminés plus simples [189].

Puisque la conversion hydrothermale des protéines et acides aminés produit principalement des composés organiques solubles en phase aqueuse, un intérêt limité s'est porté sur la liquéfaction de ces substrats afin de produire des bio-huiles. Cependant, l'élargissement des ressources aux substrats non lignocellulosiques (ex : micro-algues, déchets) rend nécessaire ces études. La liquéfaction hydrothermale des protéines résulte en un rendement particulièrement faible en bio-huile : Dote *et al.* [192] rapportent un rendement maximum de 10% pour la liquéfaction d'albumine d'œuf pendant 2h de réaction à 300 °C, et des résultats comparables sont obtenus avec des acides aminés modèles [193]. Cependant, des rendements plus importants sont obtenus lors de la liquéfaction hydrothermale de biomasses réelles riches en protéines, telles que les micro-algues [56,66,68], des résidus d'oignon [194], résidus de fermentation [94], ou encore des levures [67]. Par exemple, Luo *et al.* [195] ont récemment rapporté un rendement de bio-huile de 34 % à partir de la liquéfaction hydrothermale d'isolat de protéine de soja (produit commercial contenant 76 % de protéines) à 350 °C pendant 60 min. D'après le modèle cinétique proposé dans cette étude, la bio-huile est uniquement formée à partir des composés solubilisés en phase aqueuse après l'hydrolyse de la protéine.

L'ensemble des études de liquéfaction hydrothermale de biomasses riches en protéines montre que ces dernières contribuent positivement au rendement de bio-huile. En particulier, les recombinaisons de produits de dégradation au-delà de 300 °C peuvent être à l'origine de composés aromatiques s'incorporant à la bio-huile. Les réactions d'interaction avec d'autres molécules de la biomasse peuvent également être à l'origine de l'amélioration des rendements, comme le présentera la partie 4.2 de ce chapitre. Cependant, si les protéines peuvent contribuer à la formation de bio-huile, elles en augmentent aussi la teneur en azote via l'incorporation de molécules azotées (indole, pyrrole, pyridine, etc.) [56,196]. En fonction de la nature des ressources, il peut être potentiellement intéressant de chercher à valoriser les protéines par extraction à température modérée, avant de produire une bio-huile pauvre en azote [197].

Résumé : réactivité hydrothermale des protéines

La liquéfaction hydrothermale des protéines conduit principalement à la formation de composés organiques solubles en phase aqueuse, parmi lesquels se trouvent des acides aminés, acides carboxyliques et amines. La faible quantité de bio-huile résultant de la liquéfaction hydrothermale des protéines est formée par condensation d'intermédiaires solubilisés en phase aqueuse. L'obtention de meilleurs rendements de bio-huile dans le cas de la liquéfaction hydrothermale de ressources réelles riches en protéines suggère l'occurrence de réactions d'interaction avec d'autres constituants de la biomasse, qui seront développées dans la partie 4.2 de ce chapitre.

4.1.3. Conversion hydrothermale des lipides

Hydrolyse des lipides

Dans les conditions de la liquéfaction, au-delà de 280 °C, les triglycérides sont rapidement hydrolysés et libèrent trois molécules d'acides gras et une molécule de glycérol (Figure 1-17). Cette réaction a été décrite par Mills et McClain [198] comme un équilibre en trois étapes, dont la première étape est limitante. En effet, l'hydrolyse des triglycérides est auto-catalysée par les acides gras qu'elle produit [199,200].

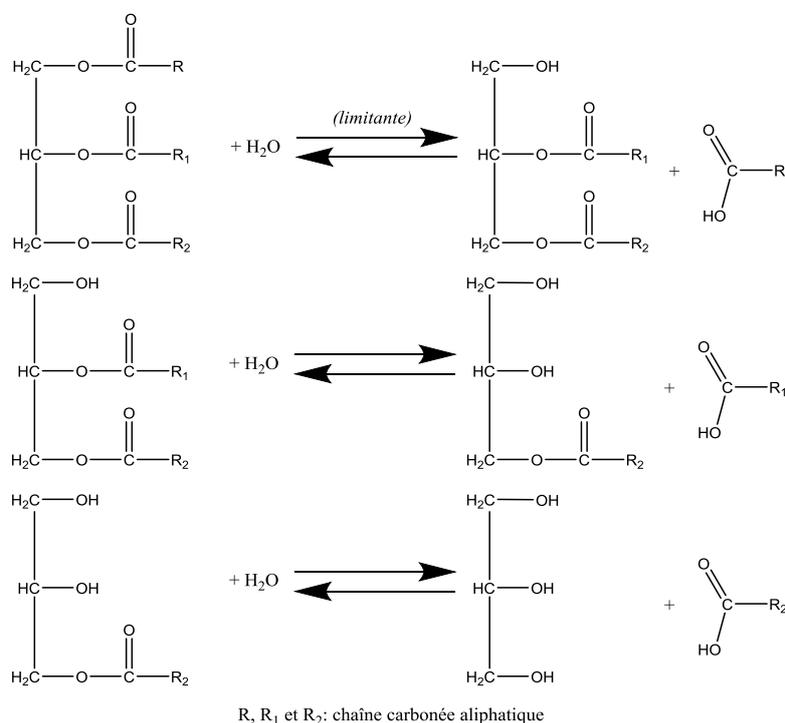


Figure 1-17. Mécanismes d'hydrolyse des triglycérides dans les conditions hydrothermales [198]

Comme l'ont montré des études utilisant les esters d'acides gras en tant que composés modèles, l'hydrolyse des lipides peut être catalysée par les ions H⁺ ou OH⁻ aux valeurs de pH extrêmes, mais aussi par la molécule d'eau elle-même, lorsque les conditions de pH sont proches de la neutralité [201–205]. Les principaux paramètres d'influence de la production d'acides gras par hydrolyse des triglycérides sont la température et le rapport Lipide/Eau [206]. Alors que l'augmentation de la température permet d'accélérer la vitesse d'hydrolyse, l'augmentation de la quantité d'eau permet d'améliorer les rendements d'acides gras à l'équilibre. En effet, la

réaction a lieu principalement dans la phase huileuse : sa vitesse est donc limitée par la vitesse de transfert de l'eau vers la phase huileuse [206–209].

Réactivité des acides gras

Dans l'eau sous-critique, les acides gras sont généralement considérés comme stables à des températures inférieures à 300 °C [210]. Au-delà de 300 °C, la principale réaction subie par les acides gras est la décarboxylation, formant des alcanes, des alcènes ou des cétones [112]. La décarboxylation des acides gras dans les conditions hydrothermales a été largement étudiée, même si d'autres études rapportent l'activation par la température de réactions de dimérisation et d'isomérisation des acides gras [210–212]. La décarboxylation a été majoritairement étudiée à des fins de raffinage des bio-huiles, car cette réaction permet de réduire la teneur en oxygène sans diminuer la teneur en hydrogène. Cette réaction peut bénéficier de l'ajout d'additifs dans le milieu réactionnel : catalyseurs alcalins, oxydes métalliques, zéolithes ou encore métaux nobles supportés ont ainsi été utilisés afin d'améliorer la sélectivité de la décarboxylation et favoriser la formation d'alcanes, d'alcènes et d'hydrocarbures aromatiques [112,213,214]. La liquéfaction hydrothermale des lipides a fait l'objet de plusieurs études à partir de composés modèles tels que les huiles de tournesol [56,105], maïs [215], soja [199], et colza [105]. De très bons rendements de bio-huile sont généralement obtenus, de l'ordre de 90-95 %. Biller et Ross [56] ont montré que la bio-huile produite par liquéfaction hydrothermale d'huiles végétales était majoritairement formée d'acides gras et de leurs esters. Les acides gras issus de l'hydrolyse des triglycérides sont donc des contributeurs directs à la formation de bio-huile. L'hydrolyse des triglycérides génère également un coproduit, le glycérol, dont la réactivité diffère de celle des acides gras.

Réactivité du glycérol

Le glycérol est un triol produit lors de l'hydrolyse des triglycérides. La liquéfaction hydrothermale du glycérol produit principalement des molécules solubles en phase aqueuse : cétones, aldéhydes et acides carboxyliques. Du fait du passage des molécules issues du glycérol en phase aqueuse, l'équilibre d'hydrolyse des triglycérides est déplacé favorablement dans le sens d'une plus grande formation d'acides gras, et donc d'un meilleur rendement de bio-huile. Long et Fang [216] ont proposé une revue des principales réactions du glycérol dans l'eau sous-critique et supercritique. Ces réactions sont résumées schématiquement en Figure 1-18.

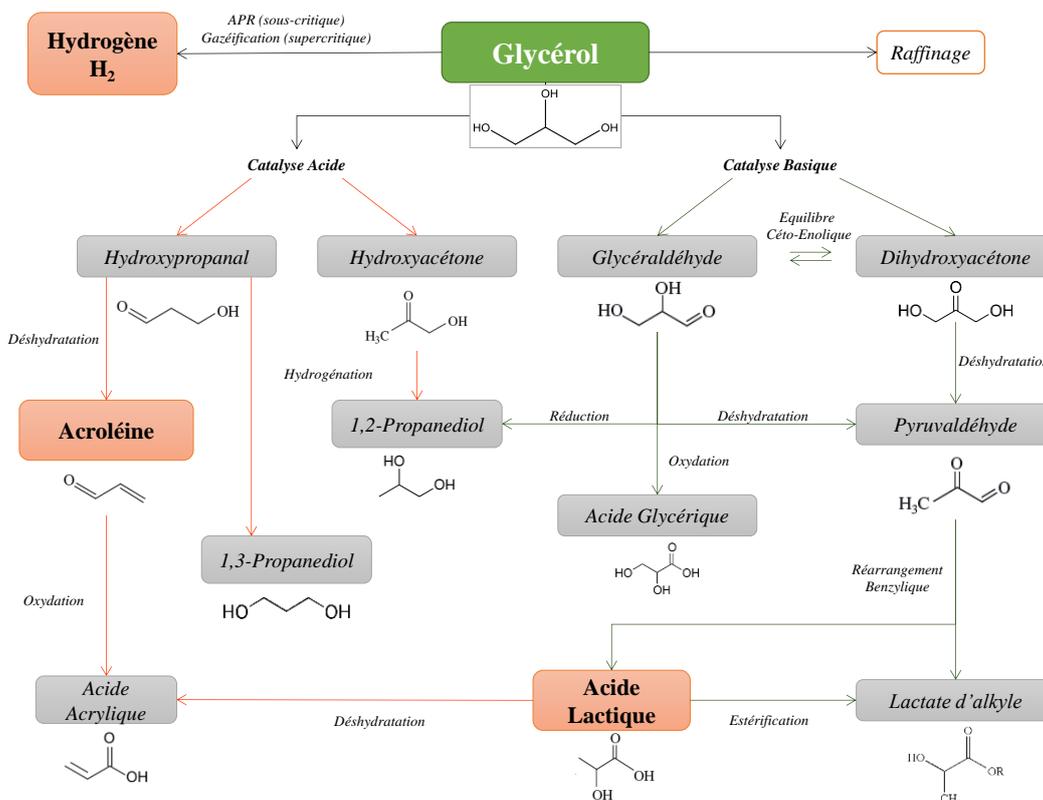


Figure 1-18. Représentation schématique de la conversion hydrothermale du glycérol (d'après [216])

Peu d'études se sont intéressées à la production de bio-huile par liquéfaction hydrothermale du glycérol, même s'il est parfois utilisé dans des études de co-liquéfaction du fait de son pouvoir solvant [217]. Quelques travaux se sont intéressés à la valorisation d'un sous-produit de la filière du biodiesel, le glycérol brut (mélange de glycérol, méthanol, savons et sels), en tant que co-substrat de la liquéfaction hydrothermale de lisier de porc. Ceci permet notamment d'améliorer la liquéfaction hydrothermale du lisier, en apportant des esters d'acides gras, et de fournir en même temps une solution de valorisation aux problèmes économiques et environnementaux posés par la grande quantité de glycérol brut produit par la filière du biodiesel [93,218–220].

Résumé : réactivité hydrothermale des lipides

Les lipides semblent être les contributeurs les plus directs à la formation de bio-huile par liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires. L'hydrolyse des triglycérides permet de produire en quantité importante des acides gras, qui contribuent directement à l'amélioration du rendement en bio-huile. La production de glycérol par hydrolyse des triglycérides semble aussi avoir un effet bénéfique indirect sur la production de bio-huile, notamment du fait de son pouvoir solvant et de sa dégradation en phase aqueuse, qui permet de déplacer l'équilibre d'hydrolyse des triglycérides dans le sens d'une meilleure production d'acides gras, et donc de bio-huile.

4.1.4. Résumé : réactivité hydrothermale des composés modèles purs

Les études de réactivité menées sur la conversion hydrothermale de composés modèles seuls dans le milieu réactionnel a permis de mettre en évidence le grand nombre de réactions se déroulant dans les conditions de la liquéfaction. Alors que les fibres et les protéines sont respectivement responsables d'une grande formation de

char et de produits solubles en phase aqueuse, les lipides contribuent de façon importante et directe au rendement de bio-huile. Après une première étape commune d'hydrolyse des biopolymères, un large spectre de réactions de dégradations (ex : fragmentations, condensations...) mène à des mélanges complexes de produits retrouvés dans la bio-huile, le char, la phase aqueuse et le gaz. Dans le cas des résidus agroalimentaires réels, il est attendu que la complexité soit encore plus grande. En effet, du fait de leur composition chimique diverse, des réactions d'interaction entre les divers composants de la biomasse sont possibles, en faveur de la bio-huile ou d'un autre produit. Les études de conversion hydrothermale de mélanges de molécules modèles sont développées dans la partie suivante.

4.2. Réactivité des mélanges de composés modèles

La comparaison des rendements de liquéfaction hydrothermale de composés modèles avec des résultats obtenus sur des ressources réelles montre souvent une augmentation du rendement en bio-huile lors du passage aux cas réels [56]. Ceci indique l'occurrence de phénomènes ne se produisant pas lors de la conversion hydrothermale de molécules modèles individuelles, à savoir des réactions d'interaction entre les différentes molécules constitutives de la biomasse. Ces réactions sont susceptibles de produire des composés de condensation contribuant positivement à la quantité de bio-huile formée. Au contraire des nombreuses études sur les composés modèles convertis individuellement, peu d'études sont disponibles dans la littérature quant à la liquéfaction hydrothermale de mélanges de molécules modèles. La majorité de ces études se focalise de plus sur les interactions entre les sucres et les protéines.

4.2.1. Conversion hydrothermale de mélanges binaires de polysaccharides et de protéines

L'interaction entre les protéines et les polysaccharides est généralement considérée comme particulièrement influente sur la production de bio-huile, comme l'ont récemment décrit Teri *et al.* [105] et Yang *et al.* [221] à partir de l'étude de mélanges binaires et ternaires de molécules modèles. Dans les conditions de la liquéfaction hydrothermale, les sucres et les protéines interagissent selon un mécanisme réactionnel complexe connu sous le nom de réaction de Maillard. Cette réaction est un mécanisme en trois étapes débouchant sur la production d'hétérocycles azotés et de polymères azotés de forts poids moléculaires appelés mélanoidines. La formation de mélanoidines a été observée dans les conditions de la liquéfaction hydrothermale par plusieurs études du mélange binaire entre un monosaccharide (glucose) et un acide aminé (glycine) [222–224]. Les mélanoidines sont notamment responsables de la formation d'émulsions stables de couleur brune qui réduisent la récupération de bio-huile [224]. La Figure 1-19 propose un schéma réactionnel pour la réaction de Maillard entre le glucose et la glycine.

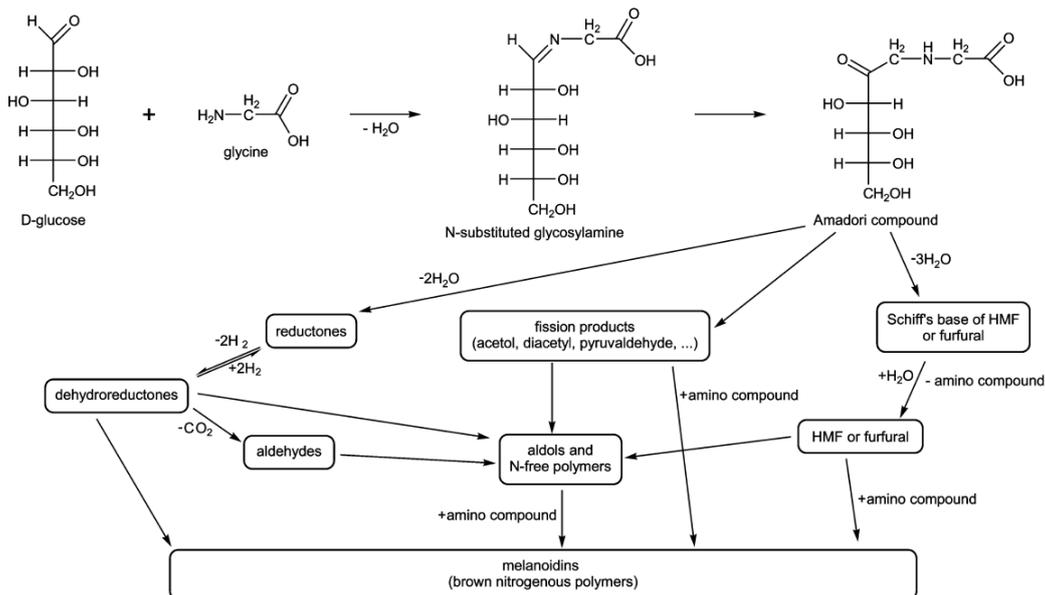


Figure 1-19. Schéma réactionnel de la réaction de Maillard [224]

La première étape de la réaction de Maillard consiste en la condensation de l'acide aminé et du monosaccharide pour former un composé d'Amadori. Cette étape commence par l'attaque nucléophile de l'amine sur le groupement carbonyle du glucose, libérant une molécule d'eau. Cette réaction produit une base de Schiff qui s'isomérisé pour former un composé d'Amadori. La seconde étape de la réaction de Maillard est la dégradation des composés d'Amadori pour former des composés insaturés, précurseurs des mélanoidines. Ces précurseurs polymérisent au cours de la troisième étape de la réaction de Maillard, pour produire les mélanoidines.

La formation de mélanoidines étant indésirable pour la production de bio-huile, l'étude et le contrôle de la réaction de Maillard est d'une importance capitale pour le procédé de liquéfaction hydrothermale. Le contrôle de la température s'avère être le paramètre-clé. En effet, l'étude de la conversion hydrothermale d'un mélange binaire Glucose-Glycine entre 150 °C et 350 °C, par Minowa *et al.* [222], a mis en évidence la formation de produits différents en fonction de la température. Alors que du char et des mélanoidines sont formés entre 150 °C et 200 °C, ces dernières se décomposent au-delà de 200 °C pour produire des espèces gazeuses, du char, de l'ammoniac et des espèces solubles en phase aqueuse. Le passage à des températures supérieures à 250 °C permet de décomposer les mélanoidines en faveur de la production de bio-huile, grâce à la formation d'hétérocycles azotés (ex : pyridine, pyrazine, indole). La présence d'hétérocycles azotés pourrait de plus inhiber les réactions de formation du char et du gaz, grâce à leur pouvoir de captage des radicaux libres [225,226]. Dans une récente étude, Zhang *et al.* [227] rapportent de la même façon une amélioration significative du rendement en bio-huile au-delà de 240 °C pour la liquéfaction hydrothermale d'un mélange binaire de glucose et de protéine de soja.

En résumé, les interactions entre les sucres et les protéines ont une influence importante sur les produits de liquéfaction hydrothermale. Ces réactions peuvent être à la fois favorables ou défavorables au rendement en bio-huile en fonction de la température : une température de 250 °C semble être la charnière permettant de passer d'un effet négatif à un effet positif sur la production de bio-huile. Bien que le rendement en bio-huile soit

amélioré, il en résulte aussi une augmentation de la teneur en azote des bio-huiles dont l'étape de raffinage devra tenir compte.

4.2.2. Conversion hydrothermale de mélanges binaires de lipides et de protéines

Les réactions d'interaction entre les lipides et les protéines ont fait l'objet du plus grand nombre d'études, après les interactions entre les polysaccharides et les protéines. Dans les conditions de la liquéfaction hydrothermale, les acides gras issus de l'hydrolyse des lipides interagissent avec les molécules porteuses d'un groupement amine (amine, acide aminé...) pour former des amides à longue chaîne qui contribuent à augmenter le rendement en bio-huile [71,104,228]. La formation d'amides a par exemple été mise en évidence par Chiaberge *et al.* [104] par l'analyse des produits de liquéfaction hydrothermale de mélanges binaires d'acide hexadécanoïque et de différents acides aminés. De même, Changi *et al.* [228] ont étudié la liquéfaction hydrothermale d'un mélange binaire d'oléate d'éthyle et de phénylalanine à 350 °C pour trois ratios de concentrations, et ont proposé un schéma cinétique à 9 réactions (Figure 1-20).

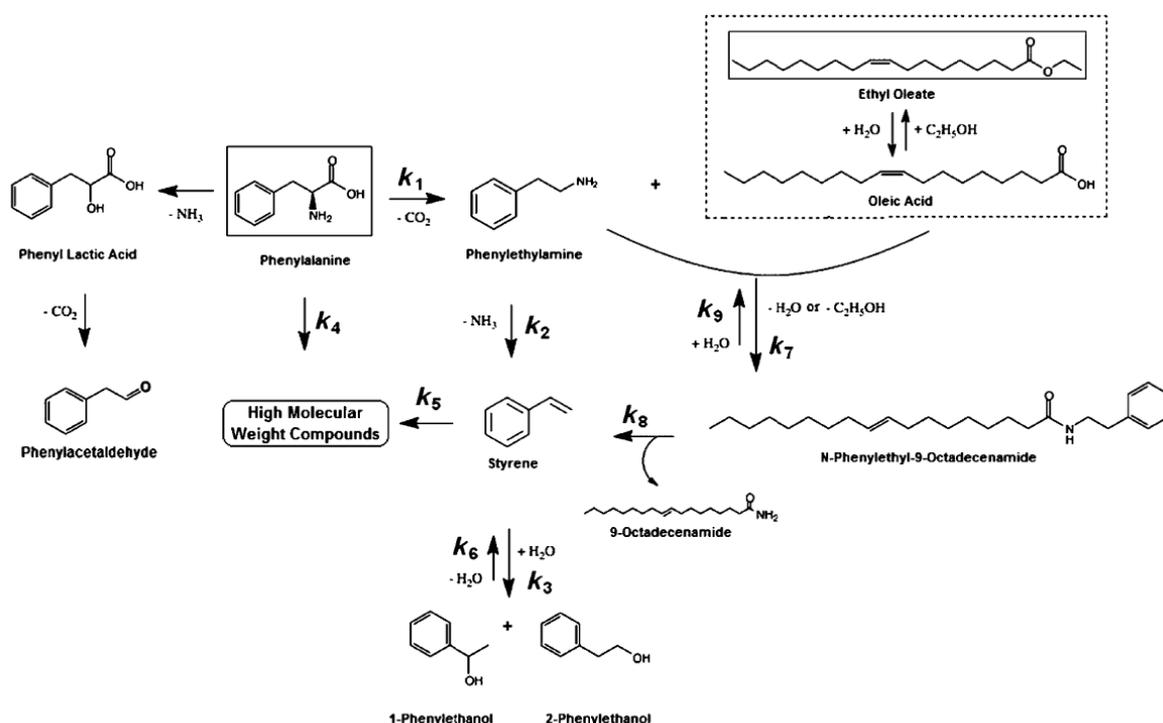


Figure 1-20. Schéma réactionnel de la conversion hydrothermale d'un mélange binaire de phénylalanine et d'oléate d'éthyle [228]

En présence de phénylalanine, la conversion de l'oléate d'éthyle est améliorée et libère notamment plus d'acide oléique. La libération d'acide oléique dans le milieu est responsable d'une augmentation de la réactivité de la phénylalanine, en particulier pour former du phénylacétaldéhyde et des amides. Bien que contribuant à l'augmentation du rendement en bio-huile, les amides sont responsables d'une hausse de la teneur en azote de la bio-huile, ce qui nécessitera un raffinage plus important.

4.2.3. Conversion hydrothermale d'autres mélanges de molécules modèles

Outre les études décrites dans les sections précédentes, peu de travaux existent quant à l'étude de la liquéfaction hydrothermale d'autres mélanges de molécules modèles. Ainsi, seules quelques études focalisées sur la gazéification hydrothermale ont cherché à mettre en évidence les interactions entre la lignine et les polysaccharides [168,229,230]. Dans ces travaux, les auteurs concluent au rôle de réducteurs (donneurs d'hydrogène) des produits de dégradation des fibres cellulosiques, permettant d'inhiber les réactions radicalaires menant à la formation de gaz. A de plus faibles températures (200-230 °C), la lignine a pour effet d'inhiber l'hydrolyse des fibres cellulosiques [231]. La formation de bio-huile à partir des dérivés phénoliques de la lignine pourrait être favorisée par la présence de produits de dégradation des sucres dans le milieu réactionnel, jouant le rôle de ponts dans les réactions de condensation menant à la bio-huile [148].

Enfin, une seule étude fait référence aux interactions issues de la liquéfaction hydrothermale d'un mélange binaire de polysaccharides et de lipides [78]. La co-liquéfaction hydrothermale de beurre et de cellulose a résulté en une amélioration du rendement de bio-huile et une réduction du char : d'après les auteurs, les acides carboxyliques issus de la conversion hydrothermale des polysaccharides pourraient favoriser la formation d'hydrocarbures aliphatiques à longue chaîne.

L'ensemble des études présentées ci-dessus permettent d'apporter des éclairages quant à la réactivité de molécules modèles, prises individuellement, dans les conditions de la liquéfaction hydrothermale, et parfois de mélanges binaires. Ces études permettent de simplifier les systèmes réactionnels, et de cataloguer les mécanismes réactionnels et les cinétiques associées. Cependant, la littérature est pauvre quant à l'étude de mélanges plus complexes de molécules modèles et à leur représentativité vis-à-vis de ressources réelles. Ainsi, seule une étude menée par Teri *et al.* [105] s'est intéressée à la liquéfaction hydrothermale de mélanges ternaires de composés modèles, afin de proposer des corrélations décrivant les rendements des produits en fonction de la composition de la biomasse. Cette approche, plus globale, est complémentaire d'études mécanistiques détaillées : elle permet de relier simplement les rendements des produits de liquéfaction hydrothermale au contenu en fibres, lipides et protéines de la biomasse. Seules quelques études ayant adopté cette démarche sont disponibles dans la littérature [56,105,221,232,233], et sont résumées dans le Tableau 1-2.

Tableau 1-2. Résumé des études proposant des corrélations de calcul des rendements de liquéfaction hydrothermale en fonction de la composition initiale de la biomasse

Conditions opératoires	Composés modèles	Mélanges modèles	Modèle mathématique	Référence
T = [350 °C] t = 60 min	Amidon, Glucose Protéine de soja, Albumine Asparagine, Glutamine Huile de tournesol	-	- Additif	Billier et Ross [56]
T = [300 ; 350 °C] t = [10-90 min]	Amidon de maïs, Cellulose Protéine de soja, Albumine Huiles de tournesol et de colza	Binaires Ternaires	- Additif (linéaire) - Quadratique	Teri <i>et al.</i> [105]
T = [250-400 °C] t = [0-60 min]	Micro-algues réelles		- Cinétique	Valdez <i>et al.</i> [232]
T = 300 °C t = 30 min	Micro-algues réelles et travaux précédents de la littérature		- Additif - Additif basé sur le contenu en lipides	Leow <i>et al.</i> [233]
T = [180-300 °C] t = 20 min	Polysaccharides et protéines extraits d'algues	Binaires	- Additif	Yang <i>et al.</i> [221]

Les études répertoriées ci-dessus ont toutes été réalisées dans le contexte de la liquéfaction hydrothermale de biomasse algale, et ne tiennent donc pas compte de la contribution des polymères ligneux. À l'exception de Valdez *et al.* [232], ces travaux utilisent tous des lois additives pour modéliser le rendement de bio-huile en fonction de la composition initiale de la biomasse en termes de fibres cellulosiques, protéines et lipides. Teri *et al.* [105] sont ainsi les seuls à avoir aussi utilisé un modèle quadratique, afin de tenir compte d'éventuelles interactions binaires entre les composants de la biomasse. Ils rapportent notamment un fort impact de l'interaction entre les polysaccharides et les protéines sur le rendement en bio-huile. Ce même résultat a été observé par Yang *et al.* [221] : le rendement en bio-huile des mélanges binaires entre les polysaccharides et les protéines ne varie pas linéairement, mais dépend des interactions. Les corrélations proposées permettent généralement de calculer avec un bon accord les rendements de bio-huile d'autres mélanges des mêmes composés modèles. Cependant, la comparaison avec des rendements de liquéfaction hydrothermale de ressources réelles est rarement réalisée, et ces travaux ne permettent pas de juger de la représentativité de l'approche vis-à-vis de cas réels.

4.3. Résumé

Les travaux de conversion hydrothermale de composés modèles de la biomasse se sont majoritairement focalisés sur l'usage de molécules modèles converties individuellement. Un nombre beaucoup plus restreint de travaux existe quant à l'étude des mélanges complexes de molécules modèles : les principaux travaux concernent les interactions entre les polysaccharides et les protéines (réaction de Maillard). Les travaux de la littérature ont mis en évidence une première étape commune à tous les biopolymères : il s'agit de l'hydrolyse, libérant des oligomères et monomères dans le milieu réactionnel. Des monosaccharides sont obtenus à partir des fibres cellulosiques, des dérivés phénoliques à partir de la lignine, des acides aminés par hydrolyse des protéines et

enfin des acides gras et du glycérol à partir des triglycérides. Ces monomères ont une réactivité variable dans les conditions de la liquéfaction hydrothermale, et leur dégradation mène à une grande diversité de produits de réaction. Les réactions de fragmentation, telles que les scissions de liaisons C-C par rétro-aldolisation, produisent principalement des composés polaires solubles en phase aqueuse. Au contraire, la bio-huile est issue de réactions de condensation, ou de la contribution directe de monomères comme dans le cas des acides gras. Les réactions de déshydratation et de décarboxylation des produits permettent d'améliorer la production et la qualité de la bio-huile. En particulier, la décarboxylation est la principale voie de formation des espèces gazeuses dans les conditions de la liquéfaction hydrothermale. Enfin, le char est produit par des réactions de condensation des intermédiaires réactifs (furanes, phénols), mais aussi par une hydrolyse incomplète des fibres de biomasse. Les réactions se déroulant au cours de la liquéfaction dépendent des conditions opératoires, en particulier de la température, du pH du milieu et du temps de réaction. Par exemple, la formation de char peut être réduite par l'augmentation de la température et du pH du milieu, dans le cas de la liquéfaction de ressources riches en lignocellulose. Les réactions d'interaction peuvent influencer positivement ou négativement la production et la qualité de la bio-huile : cette particularité peut notamment être mise en application afin d'ajuster la composition des ressources à l'entrée du procédé, par exemple par des mélanges. Ainsi, l'étude de la liquéfaction hydrothermale de molécules modèles permet d'obtenir de précieuses informations sur les mécanismes fondamentaux de conversion. Cependant, le lien entre les cas idéaux des molécules modèles et les cas réels des biomasses complexes est rarement réalisé : ceci pose la question de la représentativité des molécules modèles vis-à-vis des cas réels. Des études sur des mélanges plus complexes de molécules modèles pourraient notamment être utilisées dans cet objectif.

5. Développement et applications de la liquéfaction hydrothermale aux résidus agroalimentaires

Malgré un gisement et un potentiel important de valorisation, la liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires n'a fait l'objet que d'un nombre restreint d'études. La majorité des travaux ont été réalisés en mode *batch* en autoclave, notamment du fait d'une facilité d'opération et du faible investissement que représente ce type d'installations. Quelques réalisations pilotes et semi-industrielles ont cependant été développées, qui seront également décrites dans ce paragraphe.

5.1. Applications à l'échelle du laboratoire

Cette partie propose de récapituler les travaux de liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires réalisés à l'échelle du laboratoire. Les nombreux travaux traitant des micro-algues, des macro-algues, des biomasses forestières ou d'autres ressources ne seront pas traités, mais des références peuvent être trouvées dans la littérature [17,234,235]. De la même façon, des informations concernant l'utilisation de l'eau sous-critique pour la production de sucres fermentescibles ou d'acides aminés et peptides peuvent être trouvées respectivement dans les revues de Prado *et al.* [236] et Marcet *et al.* [237].

A l'échelle du laboratoire, la liquéfaction hydrothermale peut être conduite au sein de réacteurs haute pression en mode *batch* (autoclaves), mais aussi dans des installations fonctionnant en mode semi-continu ou continu. Le Tableau 1-3 propose une liste des travaux conduits en réacteurs *batch*, tandis que le Tableau 1-4 récapitule les études menées en mode semi-continu ou continu. L'immense majorité des travaux de recherche à l'échelle du laboratoire a été menée dans des réacteurs *batch* de faibles volumes. Comme le montre le Tableau 1-3, la plupart des études de la littérature s'attachent à étudier l'influence des conditions opératoires sur la liquéfaction hydrothermale d'une ressource spécifique, ou à comparer entre elles plusieurs ressources. Parmi les ressources étudiées se retrouvent principalement les résidus agricoles végétaux issus de cultures alimentaires (ex : paille de blé), les résidus maraîchers (ex : marc de raisin) et les résidus de l'élevage (ex : lisier) et de l'abattage. En fonction de la nature de la ressource et des conditions opératoires, les rendements de bio-huile varient entre 10 et 90 % de la matière initiale. L'utilisation de différentes installations et procédures expérimentales rend cependant difficile les comparaisons entre les différents travaux, bien que des tendances communes aux catégories de ressources se dégagent. Par exemple, les résidus d'élevage et d'abattage, riche en lipides, permettent une meilleure production de bio-huile en comparaison de résidus agricoles à plus forte teneur lignocellulosique.

Tableau 1-3. Résumé des travaux de liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires conduits en réacteurs batch à l'échelle du laboratoire

Études en réacteur batch				
	Ressource	Conditions opératoires	Rendement maximal de bio-huile ¹	Référence
Résidus agricoles végétaux	Résidus de maïs	T = 300-450 °C, t = 5-30 min Additif : 4% Na ₂ CO ₃	90,2 % (rendement liquide total)	Zhang <i>et al.</i> [238]
	Tiges de maïs	T = 350 °C, P = 20 MPa, t = 0-40 min Pré-traitement : CH ₃ CO ₂ H + NaClO ₂	39,6 % (acétone)	Liu <i>et al.</i> [47]
	Épis de maïs	T = 280-340 °C, t = 12-48 min Concentration en biomasse : 9-21 % Additif : 0,76-2,25 % NaOH	39,5 % (acétone)	Gan et Yuan [239]
	Résidus de palme	T = 210-330 °C, t = 90 min Additifs : 10 % ZnCl ₂ , Na ₂ CO ₃ , NaOH	43,3 % (acétone, benzène et éther diéthylique)	Mazaheri <i>et al.</i> [240]
		T = 210-330 °C, t = 60 min Additifs : 10 % Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , NaOH	32,1 % (acétone, acétate d'éthyle et éther diéthylique)	Mazaheri <i>et al.</i> [241]
		T = 330-390 °C, P = 25-35 MPa, t = 60 min Concentration en biomasse: 10%	34,32-38,53 % (toluène)	Chan <i>et al.</i> [242]
		T = 270 °C, P = 2 MPa, t = 20 min Additifs : 1 mol L ⁻¹ NaOH, KOH, K ₂ CO ₃	68 % (rendement liquide total)	Akhtar <i>et al.</i> [173]
	Résidus agricoles divers (Indonésie)	T = 300 °C, P = 10 MPa, Concentration en biomasse: 10% Additif : 5% Na ₂ CO ₃	21-36 % (acétone)	Minowa <i>et al.</i> [72]
	Balle de riz	T = 280 °C, t = 15 min	8,3 % (acétone, acétate d'éthyle et éther diéthylique)	Karagöz <i>et al.</i> [82]
	Paille de riz	T = 280-320 °C, 15 min Concentration en biomasse: 16,7 % Additifs : N ₂ , O ₂ , CO ₂	17 % (acétone, éther diéthylique)	Singh <i>et al.</i> [243]
		T = 350 °C, P = 9,4-10,1 MPa, t = 20 min	21,14 % (acétone)	Huang <i>et al.</i> [27]
Balle de blé	T = 280 °C, t = 15 min Additifs : 0,5 mol L ⁻¹ KOH, K ₂ CO ₃	31 % (acétone, éther diéthylique)	Singh <i>et al.</i> [244]	

¹ Entre parenthèses : solvant(s) utilisé(s) pour l'extraction de la bio-huile

Études en réacteur batch (suite)				
	Ressource	Conditions opératoires	Rendement maximal de bio-huile ¹	Référence
Résidus maraîchers	Noyaux de cerises	T = 200-300 °C, t = 0-30 min Concentration en biomasse : 10 %	28 % (acétone, éther diéthylique)	Akalin <i>et al.</i> [84]
	Résidus d'oignon	T = 100-320 °C, t = 5 min	25 % (acétone)	Salak <i>et al.</i> [194]
	Coquilles de noix	T = 200-300 °C, t = 60 min Additifs : KOH, Na ₂ CO ₃ , HCl,	Non précisé	Liu <i>et al.</i> [149]
	Marc de raisin (90 % pépins)	T = 320-425 °C, t = 60 min Additifs : 500 mmol kg ⁻¹ Na ₂ CO ₃ , NaAlO ₂ , Fe Gaz : N ₂ ou CO	50 % (huile + eau produite)	Subagyono <i>et al.</i> [245]
	Graines d'olivier de Bohême	T = 240-340 °C, t = 0-60 min Additifs : 0-40 % de catalyseur préparé à partir de coquilles de moules	20,7 % (acétone, éther diéthylique)	Tekin [246]
	Effluent aqueux de moulin à huile	T = 240-300 °C, t = 15-45 min Concentration en biomasse : 12-42 %	58 % (dichlorométhane)	Loubna <i>et al.</i> [247]
Résidus d'élevage et d'abattage	Lisier de porc	T = 300 °C, P = 10-12 MPa, t = 30 min Concentration en biomasse = 20 %	30,2 % (dichlorométhane)	Vardon <i>et al.</i> [60]
	Lisier	T = 270-350 °C, t = 0-40 min Rapport massique biomasse/eau : 0,25-2 Gaz : Air, N ₂ , CO, H ₂ Additif : 0,5 mol NaOH	48,78 % (dichlorométhane)	Yin <i>et al.</i> [45]
	Lisier de porc	T = 275-350 °C, t = 5-180 min, pH= 4-10 Concentration en biomasse : 10-25 % Gaz : CO	76,2 % (benzène)	He <i>et al.</i> [79]
		T = 300 °C, t = 60 min Concentration en biomasse : 25 %	16,9 % (toluène)	Chen <i>et al.</i> [248]
	Carcasses de porc	T = 150-400 °C, t = 30-120 min pH = 9-13 (NaOH)	62,2 % (dichlorométhane)	Zheng <i>et al.</i> [249]

¹ Entre parenthèses : solvant(s) utilisé(s) pour l'extraction de la bio-huile

Études en réacteur batch (suite)				
	Ressource	Conditions opératoires	Rendement maximal de bio-huile ¹	Référence
Autres biomasses	Entrailles de calamar	T = 170-380 °C, t = 1-40 min	44 % (<i>hexane</i>)	Tavakoli et Yoshida [179]
	Boues d'épuration	T = 250-340 °C, t = 0-120 min, P = 9-18 MPa Additif : 0-5 % Na ₂ CO ₃	51,8 % (<i>dichlorométhane</i>)	Yokoyama <i>et al.</i> [57]
		T = 300 °C, P = 10-12 MPa, t = 30 min Concentration en biomasse = 20 %	9,4 % (<i>dichlorométhane</i>)	Vardon <i>et al.</i> [60]
		T = 350 °C, P = 9,4-10,1 MPa, t = 20 min	39,46 % (<i>acétone</i>)	Huang <i>et al.</i> [27]
	Fraction organique des déchets ménagers	T = 250-340 °C, t = 6-120 min Additif : 0-4 % Na ₂ CO ₃	27,6 % (<i>dichlorométhane</i>)	Minowa <i>et al.</i> [59]
	Résidus de café	T = 200-300 °C, t = 5-25 min Pressions initiales de N ₂ : 0.5-2.0 MPa Concentration de biomasse : 5-20 %	47,3 % (<i>acétone</i>)	Yang <i>et al.</i> [250]
	Déchets lipidiques (diverses sources)	T = 300 °C, P = 10 MPa, t = 0-12 h Catalyseur : Pt-Re/C Gaz : N ₂ , H ₂	88,0 % (<i>dichlorométhane</i>)	Kim <i>et al.</i> [251]
	Co-liquéfaction : lisier de porc + glycérol ou huile végétale usagée	T = 260-360 °C, t = 5-90 min Rapport massique biomasse/glycérol : 0-1	68-80 % (<i>acétone</i>)	Xiu <i>et al.</i> [93,218,252]

¹ Entre parenthèses : solvant(s) utilisé(s) pour l'extraction de la bio-huile

**Tableau 1-4. Résumé des travaux de liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires
conduits en réacteurs semi-continus et continus à l'échelle du laboratoire**

Etudes en réacteurs semi-continus et continus			
Ressource	Conditions opératoires	Rendement maximal en bio-huile ¹	Référence
Lisier de porc	T = 305 °C, P = 10,3 MPa Temps de séjour = 80 min Concentration en biomasse : 20%	70 % (<i>benzène</i>)	Ocfemia <i>et al.</i> [253]
Tiges de maïs	T = 410 °C, P = 25 MPa Débit eau + 1% Na ₂ CO ₃ = 3mL min ⁻¹	47,2 % (<i>tétrahydrofurane et cyclohexane</i>)	Song <i>et al.</i> [81]
Pépins de raisin	T = 250-340 °C Débit d'eau = 5 mL min ⁻¹	Huile légère : 15,7 % (<i>éther diéthylique</i>) Huile lourde : 16,2 % (<i>acétone</i>)	Yedro <i>et al.</i> [87]
Boues d'épuration	T = 330 °C, P = 25 MPa Temps de séjour = 5-10 min Concentration en biomasse : 6,01-13,12 % Additif : lit fixe ZrO ₂ + 1,5 % K ₂ CO ₃ Recirculation du milieu réactionnel	13 % (après centrifugation, sans solvant)	Hammerschmidt <i>et al.</i> [254]

¹ Entre parenthèses : solvant(s) utilisé(s) pour l'extraction de la bio-huile

Alors qu'un travail important de recherche et de criblage des biomasses est conduit à l'aide de réacteurs *batch*, peu de travaux de liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires en continu existent. Ceci est notamment le fait de l'investissement nécessaire à ce type d'installations, et des problèmes opératoires engendrés par le transport de suspensions solides très visqueuses à haute pression et haute température (ex : bouchage). Quelques exemples de réalisations pilotes ou semi-industrielles ont néanmoins vu le jour, et font l'objet du paragraphe suivant.

5.2. Les procédés à l'échelle pilote et semi-industrielle

5.2.1. Premiers développements historiques : les procédés *BOM-PERC*, *LBL* et *HTU*

Les premiers développements à échelle semi-industrielle de la liquéfaction hydrothermale remontent aux années 1970 et 1980, sous le nom de « liquéfaction directe de biomasse ». Les développements ont été réalisés simultanément aux Etats-Unis et aux Pays-Bas.

Aux Etats-Unis, les procédés pionniers s'intéressaient à la liquéfaction hydrothermale de copeaux de bois. Ils sont connus sous les noms de procédé *BOM-PERC* (*Bureau Of Mines-Pittsburgh Energy Research Center*), et de procédé *LBL* (*Lawrence Berkeley Laboratory*). Une description détaillée de ces procédés peut être trouvée dans les nombreux travaux d'Elliott [255,256]. Les schémas de principe des deux procédés sont proposés en Figure 1-21, et le Tableau 1-5 en résume les conditions opératoires.

Tableau 1-5. Conditions opératoires des procédés *BOM-PERC* et *LBL* [256,257]

Procédé	Température (°C)	Pression (MPa)	Temps de séjour (min)	Capacité
<i>BOM-PERC</i>	300-370	20	10-30	18 kg de bois sec par heure
<i>LBL</i>	300-360	10-24	10-60	

Les deux procédés ne diffèrent que par les étapes de prétraitement de la biomasse et de post-traitement des produits, et peuvent être donc considérés comme deux versions du même procédé. Les points communs des deux procédés reposent sur l'étape de conversion hydrothermale de la biomasse, en présence de gaz de synthèse (mélange CO/H₂) et en milieu basique (carbonate de sodium Na₂CO₃). Le procédé original (procédé *BOM-PERC*) sèche et broie la biomasse avant de la mélanger avec l'huile recyclée (anthracène), étape absente du procédé *LBL*. Au contraire, le procédé *LBL* prétraite la biomasse via une étape d'hydrolyse acide afin de faciliter le pompage de la solution aqueuse de biomasse. De la même façon, la séparation des produits de conversion diffère entre les deux procédés : contrairement au procédé *BOM-PERC*, le procédé *LBL* ajoute une étape de décantation permettant de séparer l'huile de la phase aqueuse. Cette dernière est par la suite recyclée vers l'étape de préparation du mélange en amont de la conversion, tandis que l'huile est fractionnée par une étape de distillation sous vide. Opérés entre 1976 et 1980, les procédés *BOM-PERC* et *LBL* ont produit environ 70 barils de bio-huile à partir de bois, à raison de rendements de l'ordre de 50 %. Ils ont cependant été arrêtés pour des raisons de rentabilité économique et de nombreuses difficultés techniques [257,258].

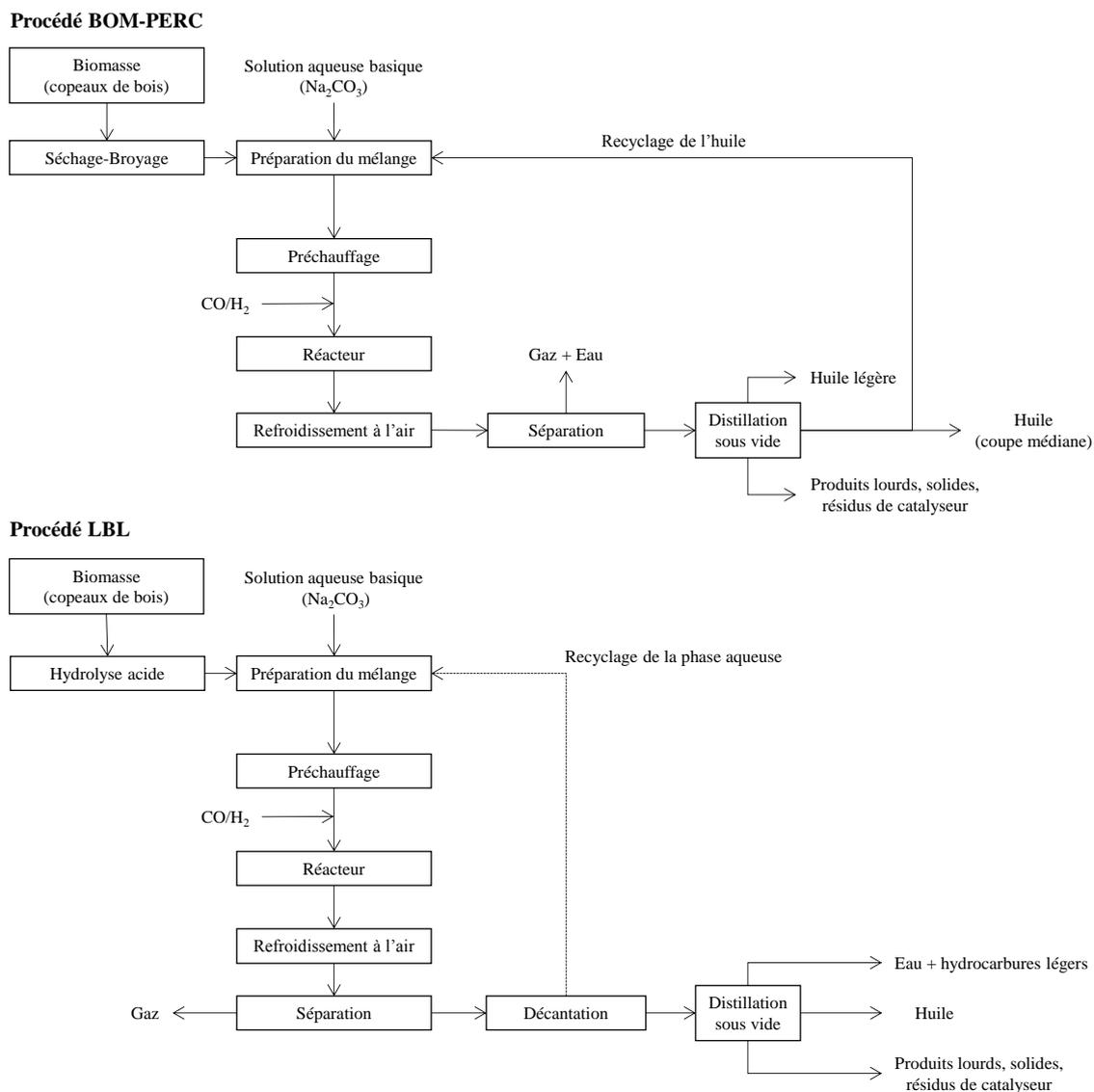


Figure 1-21. Schémas de principe des procédés *BOM-PERC* et *LBL* pour la liquéfaction hydrothermale de copeaux de bois (d'après [256])

Les premiers développements Européens ont été menés entre 1983 et 1988 par *Shell* aux Pays-Bas, sous le nom du procédé *HTU* (*Hydrothermal Upgrading*) [259]. Une installation pilote d'une capacité de 100 kg de biomasse humide par heure a été développée afin de traiter plusieurs ressources, dont des résidus agroalimentaires (ex : pulpe de betterave). Le fonctionnement de cette installation a été validé sur une durée de trois semaines en 2004, menant à son exploitation pour divers projets, avant son abandon en 2008 [260]. Le schéma de principe du procédé *HTU* est proposé en Figure 1-22, accompagné des conditions opératoires. Aujourd'hui, la compagnie *Shell* continue les développements de procédés de liquéfaction de biomasse [261]. En 2013, l'entreprise *Nextfuels* annonçait le développement du principe du procédé *HTU* en Asie, visant la construction d'une unité commerciale de traitement de résidus de l'exploitation du palmier à huile, et la production quotidienne de 1000 barils d'huile [262].

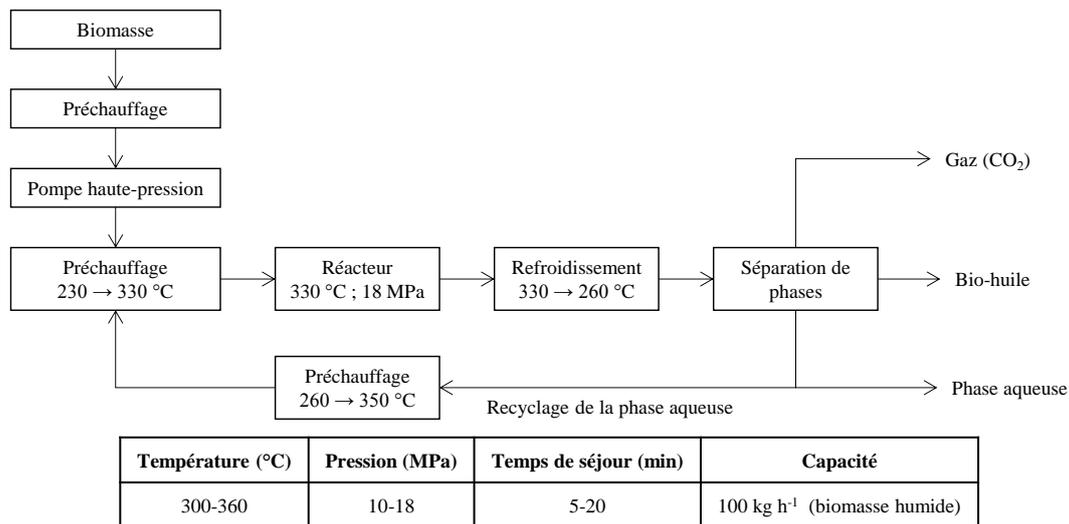


Figure 1-22. Schéma de principe et conditions opératoires du procédé HTU de Shell (d'après [259])

5.2.2. Le procédé TDP de Changing World Technologies

Au début des années 2000, l'entreprise *Changing World Technologies* a développé le procédé TDP (*Thermal Depolymerization Process*). Le procédé visait la conversion hydrothermale de 250 tonnes par jour de déchets d'abattage et de transformation de dinde, soit la production quotidienne de 500 barils de bio-huile [263,264]. Le schéma de principe du procédé ainsi que les conditions opératoires sont présentées en Figure 1-23.

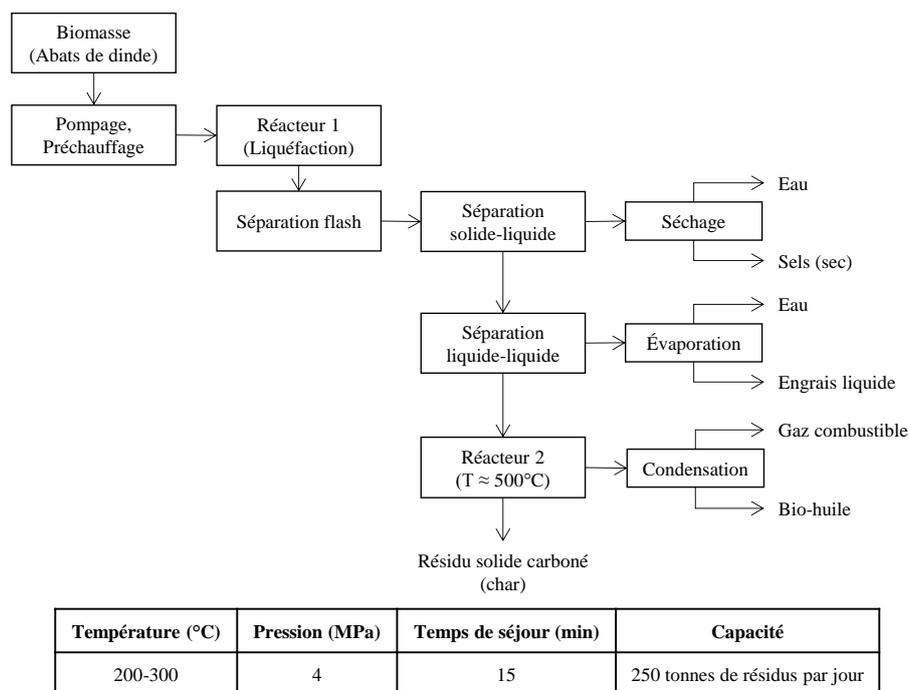


Figure 1-23. Schéma de principe et conditions opératoires du procédé TDP (d'après [263,264])

Le procédé TDP fonctionne avec deux étages de conversion permettant d'obtenir des produits directement valorisables. Les sels et la phase aqueuse riche en azote peuvent être vendus en tant qu'engrais bio-sourcés, tandis que le gaz combustible et le char peuvent être vendus ou directement brûlés pour satisfaire aux besoins énergétiques du procédé. Alors que le premier étage de conversion permet de réaliser la liquéfaction

hydrothermale de la biomasse (atmosphère vapeur), le deuxième réacteur produit des hydrocarbures à longue chaîne (C_{15} à C_{20}) à partir de la phase liquide, à environ 500 °C. Ces produits peuvent ensuite être raffinés vers des applications biocarburants. Après le développement d'une première unité pilote à la fin des années 1990, l'unité commerciale du procédé *TDP* a fonctionné de 2004 à 2009 à Carthage (USA), avant d'être arrêtée pour des raisons de rentabilité économique et à la suite de plaintes envers les nuisances olfactives causées par l'installation. L'entreprise canadienne *Ridgeline Energy Services* a racheté l'usine en 2013 et y a ajouté une unité de traitement des effluents [265].

5.2.3. Le procédé *TCC* de l'université d'Illinois

Le procédé *TCC* (*Thermochemical Conversion*) a été développé par l'université de l'Illinois (USA), et a fait l'objet d'une unité de démonstration en 2005 pour la production quotidienne de 40 barils de bio-huile par liquéfaction hydrothermale de lisier de porc [253,266]. La particularité du procédé est l'injection directe de monoxyde de carbone dans le réacteur agité continu, afin de favoriser la conversion en atmosphère réductrice. Le procédé *TCC* a été commercialisé par la société *Worldwide Bioenergy* sous le nom de *Thermo-Chemical Conversion Technology* [266], mais s'est heurté également à des problèmes de durabilité en lien avec l'alimentation du procédé en biomasse et les hautes pressions engagées [253].

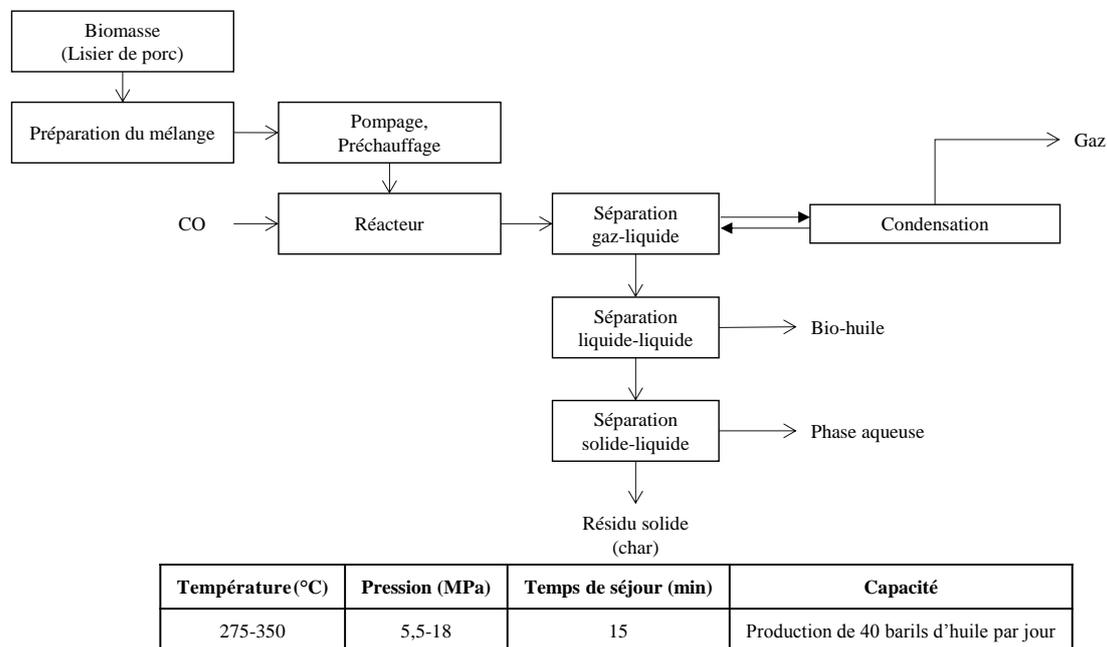


Figure 1-24. Schéma de principe et conditions opératoires du procédé *TCC* (d'après [253])

5.2.4. Le procédé *CatLiq* de *SCF Technologies A/S*

Le procédé *CatLiq* est une technologie de liquéfaction hydrothermale développée par la compagnie danoise *SCF Technologies A/S*, pour le traitement de diverses ressources : boues d'épuration, lisier, biomasse algale... Une unité pilote fonctionnant à 20-30 L h⁻¹ a été développée pour la production d'une bio-huile avec un rendement de 30-35 % et une densification énergétique de l'ordre de 70-75 % [267]. Le schéma de principe et les conditions opératoires du procédé sont présentés en Figure 1-25. Le procédé *CatLiq* se distingue des autres procédés de liquéfaction hydrothermale par l'utilisation combinée d'un catalyseur alcalin homogène (ex :

K_2CO_3) favorisant la solubilisation de la matière organique en phase aqueuse. Celle-ci est ensuite transformée en bio-huile à l'aide d'un catalyseur hétérogène ZrO_2 (lit fixe). Début 2011, la société turque *Altaca Environmental Technologies & Energy* a racheté l'ensemble de la propriété intellectuelle de la technologie *CatLiq*, dans l'objectif de développer une unité commerciale de traitement de 200 tonnes de déchets laitiers par jour [268].

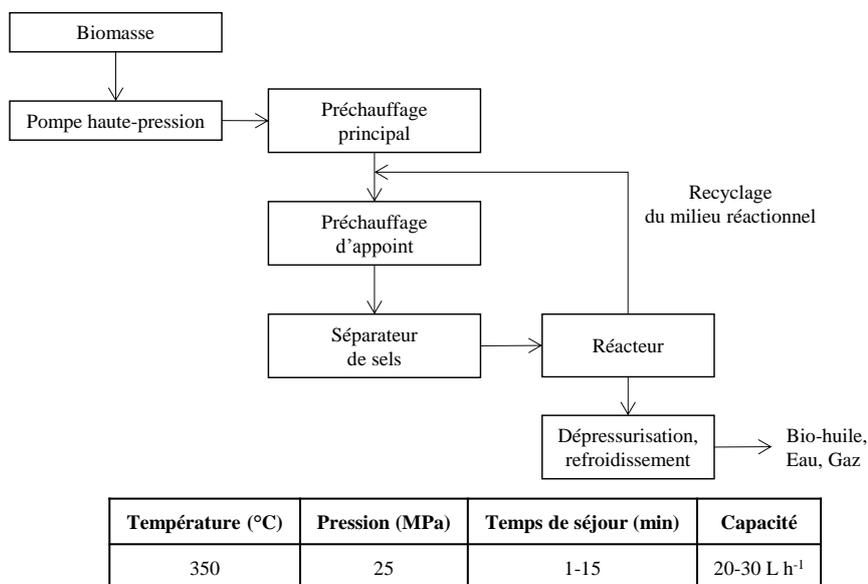


Figure 1-25. Schéma de principe et conditions opératoires du procédé *CatLiq* (d'après [267])

5.2.5. Le procédé *Hydrofaction* de *Steeper Energy*

L'expérience *CatLiq* a mené ses inventeurs à fonder l'entreprise *Steeper Energy*, qui commercialise actuellement le procédé *Hydrofaction*. Ce procédé a pour particularité de réaliser la liquéfaction hydrothermale en eau supercritique. *Steeper Energy* a construit et exploite actuellement une unité pilote à l'université d'Aalborg (Danemark), d'une capacité de 10 à 15 kg de biomasse diluée par heure, permettant d'obtenir un rendement de bio-huile d'environ 40 % [269,270]. Le schéma de principe et les conditions opératoires du procédé sont présentés en Figure 1-26.

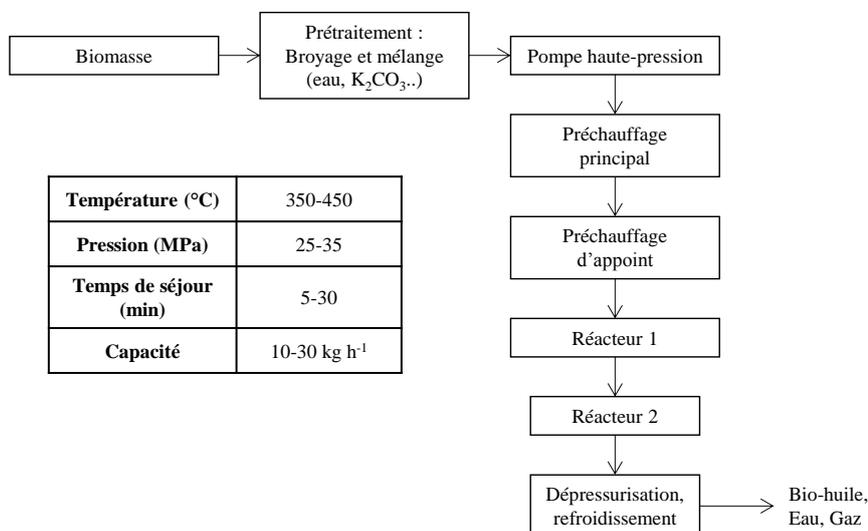


Figure 1-26. Schéma de principe et conditions opératoires du procédé *Hydrofaction* (d'après [269])

L'unité pilote *Hydrofaction* est équipée de deux réacteurs de liquéfaction afin de pousser la conversion de la biomasse. La bio-huile produite se caractérise par un fort pouvoir calorifique (36-40 MJ kg⁻¹), une teneur en oxygène entre 5 et 12 % et une viscosité modérée. Les applications visées pour ce produit sont le mélange avec des carburants marins et ferroviaires, ou encore le mélange avec du diesel ou du kérosène après hydrotraitement. Les principaux substrats sur lesquels se focalisent *Steeper Energy* sont des résidus agricoles et forestiers, bien qu'un grand nombre d'autres ressources aient déjà été testées : lisiers, boues d'épuration, algues... [270].

Suite aux résultats encourageants obtenus sur l'unité pilote, *Steeper Energy* développe actuellement des projets d'unités commerciales en Europe et en Amérique du Nord, visant une production quotidienne variant entre 1000 et 5000 barils de bio-huile [270].

5.2.6. Autres procédés

D'autres procédés de liquéfaction de biomasse ont été développés par le passé, et des revues de la littérature en proposent la description [17,257,271]. Ces procédés ne sont cependant pas *stricto sensu* des procédés de liquéfaction hydrothermale. Par exemple, le procédé *DoS* développé à Hambourg liquéfie la biomasse en absence d'eau et sous pression d'hydrogène [257]. De la même façon, les procédés *STORS* (*Sludge-To-Oil Reactor Systems*), développés aux USA dans les années 1980 [272] et au Japon dans les années 1990 [273], utilisent le principe d'une colonne de distillation à haute pression soutirant en continu les produits gazeux, la phase aqueuse et récupérant l'huile par extraction avec un solvant organique. Un procédé de ce type est aujourd'hui commercialisé par la société *ThermoEnergy* sous le nom de procédé *ThermoFuel* [274].

5.2.7. Résumé

Les preuves de concept de la liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires dans des installations pilotes et semi-industrielles ont été démontrées dès le début des années 1980, et se poursuivent aujourd'hui. Parmi les ressources converties se retrouvent des résidus maraîchers, des effluents laitiers ou encore des lisiers. La plupart des procédés développés ont été arrêtés après des temps courts d'exploitation, en raison de plusieurs problèmes. Premièrement, la plupart des unités se sont heurtées à des problèmes technologiques de durabilité des installations, en lien avec les conditions difficiles de température et de pression du procédé. En particulier, le pompage de suspensions multiphasiques complexes et visqueuses dans ces conditions peut mener au bouchage rapide des installations. Deuxièmement, beaucoup d'installations se sont arrêtées pour des raisons de mauvaise rentabilité économique. En effet, les coûts d'investissement et d'exploitation des installations de liquéfaction hydrothermale sont particulièrement importants. La fluctuation des prix du pétrole fossile a de plus mené à des efforts de recherche irréguliers au fil du temps, et donc à un développement relativement lent d'unités commerciales. Bien que certaines de ces technologies atteignent aujourd'hui une maturité commerciale, de nombreux verrous demeurent, à la fois d'un point de vue technologique et de la gestion des produits et co-produits. Dans le paragraphe suivant, les verrous actuels responsables d'un développement lent de la technologie de liquéfaction hydrothermale sont présentés. Ces verrous ne se limitent pas au cas des résidus agroalimentaires, mais concernent l'ensemble des ressources traitables par cette technologie.

5.3. Principaux verrous du développement de la liquéfaction hydrothermale

5.3.1. Développements technologiques

Les conditions de pression et température relativement sévères nécessaires à la liquéfaction hydrothermale engendrent des problèmes opératoires qui impactent à la fois l'investissement et la durabilité des installations. Une étude décrivant le développement d'une installation en continu de liquéfaction hydrothermale, par Mørup *et al.* [275], donne de nombreuses informations détaillées sur les problèmes technologiques rencontrés. Ceux-ci concernent majoritairement l'alimentation en biomasse et la récupération des produits post-conversion. En effet, le principal problème des installations de liquéfaction hydrothermale fonctionnant en continu concerne le transport à haute pression de suspensions multiphasiques, complexes et visqueuses, souvent responsables de bouchage des installations.

Elliott *et al.* [276] recommandent l'utilisation de fortes concentrations de solides et de fortes pressions opératoires, afin de réduire le volume des installations et donc les investissements. Cependant, la mise en œuvre de telles conditions augmente les difficultés de pompage, et nécessite le développement de technologies capables de transporter des suspensions concentrées de biomasse à haute pression. Aujourd'hui, des concentrations de solides de l'ordre de 15 % sont technologiquement atteignables, même si les systèmes de pompe ne sont validés qu'à l'échelle du laboratoire pour de faibles débits [276]. La concentration maximale atteignable dépend très vraisemblablement de la nature de la ressource, et des concentrations supérieures pourraient être atteintes, grâce au développement de technologies de broyage humide, ou de stratégies de prétraitement. Par exemple, Dārāban *et al.* [277] soulignent la nécessité du prétraitement de la biomasse lignocellulosique afin d'en assurer le pompage. Deux méthodes différentes sont utilisées : la préparation de la suspension de biomasse à l'aide de la phase aqueuse et de la bio-huile de liquéfaction hydrothermale pour des particules de bois de taille inférieure à 0,125 mm ; et la cuisson alcaline (NaOH, 180 °C, 120 min) pour des particules de bois de taille supérieure à 0,125 mm. Par ces prétraitements, le pompage des suspensions de biomasse peut être assuré jusqu'à des concentrations de solides de l'ordre de 20 %. Cependant, la grande diversité des biomasses rend difficile la prédiction de la pompabilité d'une suspension donnée.

5.3.2. Gestion et valorisation de la phase aqueuse

L'utilisation de quantités importantes d'eau au cours de la liquéfaction hydrothermale est responsable d'une production conséquente d'effluents aqueux chargés en matière organique et en minéraux. Cette situation est accentuée lorsqu'il est nécessaire de diluer la biomasse au moment de la préparation du mélange, comme c'est le cas pour la plupart des résidus lignocellulosiques. L'eau polluée générée post-conversion se doit d'être efficacement gérée, car un traitement classique en station d'épuration impacterait de façon importante les coûts d'exploitation du procédé. La mise en place de stratégies de valorisation de l'effluent aqueux de liquéfaction hydrothermale est donc nécessaire, dans le but de tirer profit de sa charge organique et minérale. Plusieurs solutions ont été proposées dans la littérature.

La première alternative est l'utilisation de l'effluent aqueux au sein d'une deuxième étape de conversion hydrothermale. La technologie de gazéification hydrothermale a été particulièrement étudiée, afin de convertir la matière organique en gaz combustible majoritairement formé de CH₄ ou H₂, et de pouvoir recycler les nutriments minéraux (phosphore, azote ammoniacal) à des fins de culture de biomasse algale [278,279]. D'autres études rapportent le recyclage direct de la phase aqueuse de liquéfaction hydrothermale pour la culture d'algues sans abatement préalable de la charge organique. Dans ce cas, il est nécessaire de diluer cet effluent afin de limiter la concentration de composés inhibiteurs de croissance tels que les métaux lourds ou encore les composés phénoliques [280–282].

D'autres alternatives ont été envisagées pour réduire la charge organique de la phase aqueuse issue de la conversion hydrothermale, telles que la méthanisation [283–285], l'oxydation par voie humide [286] ou encore l'utilisation d'adsorbants (charbon actif, zéolithes) permettant de capter les espèces toxiques [281,287]. De même, des essais de recyclage de l'ensemble des produits de liquéfaction hydrothermale en amont du réacteur ont mené à la formation de produits lourds responsables d'une augmentation de la viscosité du milieu et d'une réduction des performances du procédé [288].

Une autre solution relativement simple est de recycler l'effluent aqueux en tant que solvant réactionnel. Cette alternative permet de remplacer l'eau nécessaire à la dilution de la biomasse en amont de la conversion, et donc de limiter la consommation d'eau propre en entrée de procédé. Quelques études s'y sont intéressées, rapportant généralement une amélioration du rendement en bio-huile grâce au recyclage de la charge organique contenue dans la phase aqueuse [100,276,289,290], même si des résultats plus incertains sont rapportés en fonctionnement continu par Pedersen *et al.* [217].

5.3.3. Raffinage de la bio-huile

Bien que les bio-huiles de liquéfaction hydrothermale présentent l'avantage d'un fort pouvoir calorifique (30-40 MJ kg⁻¹), elles ne peuvent pas être directement utilisées en tant que biocarburants du fait de certaines de leurs propriétés. Par exemple, la teneur en azote et en soufre des bio-huiles peut être responsable de l'émission de produits polluants lors de la combustion (NO_x, SO_x). La teneur en oxygène des bio-huiles, bien que modérée (10-20 %), peut causer des problèmes de corrosion et de stabilité. Ceux-ci peuvent être évalués par la mesure des indices d'iode et d'acide (Tableau 1-1). De la même façon, la très forte viscosité des bio-huiles ne permet pas d'en envisager une application directe en tant que carburant. Le raffinage des bio-huiles de liquéfaction hydrothermale est donc nécessaire, afin d'en réduire la teneur en hétéroatomes et d'en améliorer les propriétés physico-chimiques, dans le respect des spécifications édictées pour les carburants. Les informations présentées dans ce paragraphe sont majoritairement tirées du travail de revue publié par López-Barreiro *et al.* [291].

Le raffinage des bio-huiles de liquéfaction hydrothermale utilise des catalyseurs analogues à ceux utilisés pour le raffinage du pétrole. Ainsi, deux types de catalyseurs sont principalement utilisés : des métaux nobles (Pt, Pd or Ru, supportés sur charbon ou alumine) ou d'autres métaux (CoMo, NiMo) utilisés dans les procédés d'hydrodésoxygénation (HDO), hydrodénitrogénéation (HDN) et hydrodésulfuration (HDS), et des zéolithes utilisés pour le craquage catalytique.

Les conditions opératoires typiques de raffinage sont des températures comprises entre 300 et 600 °C, des pressions variables d'hydrogène H₂ (0-20 MPa) et des temps de réaction compris entre 30 minutes et plusieurs

heures. Le raffinage des bio-huiles a souvent lieu en présence d'eau supercritique afin de créer une seule phase homogène et favoriser le contact entre la bio-huile et l'hydrogène. Les charges de catalyseur sont relativement importantes, jusqu'à 50 % de la masse de bio-huile, mais permettent de réduire efficacement les teneurs en oxygène jusqu'à 96 % de l'oxygène initial, et en azote jusqu'à 99,5 % de l'azote initial. Ceci permet notamment d'augmenter jusqu'à 30 % le pouvoir calorifique des bio-huiles, et d'en réduire la viscosité.

Les principaux problèmes rencontrés au niveau du raffinage des bio-huiles concernent leur forte viscosité posant des problèmes d'injection, et la perte d'activité des catalyseurs. Cette dernière est notamment liée à l'empoisonnement des catalyseurs par les espèces azotées contenues dans les bio-huiles, ainsi qu'aux phénomènes de cokage qui réduisent les surfaces actives des catalyseurs. Du fait des spécificités des bio-huiles en comparaison des pétroles fossiles, des catalyseurs spécifiques et robustes devraient être développés, afin d'assurer la durabilité des opérations de raffinage. Les propriétés des huiles raffinées résultant de l'hydrotraitement des bio-huiles permettent d'envisager des applications de co-traitement au sein de raffineries conventionnelles [292,293].

5.3.4. Résumé

Cette partie a montré l'intérêt croissant que suscite la technologie de liquéfaction hydrothermale aux résidus agroalimentaires. De nombreuses applications existent aujourd'hui à l'échelle du laboratoire, et quelques expériences pilotes et semi-industrielles ont déjà été conduites par le passé. Cependant, le développement de la technologie à large échelle s'est heurté à plusieurs verrous à la fois d'ordre technologique et économique. Il ne faut pas négliger ici les verrous scientifiques, qui conditionnent également le développement de la technologie. Alors que la tendance actuelle est au criblage des conditions opératoires et de différentes ressources en réacteurs batch de faibles volumes, les phénomènes se déroulant au cours de la liquéfaction hydrothermale sont encore méconnus et mènent à un manque de visibilité quant aux rendements des différents produits. Ainsi, l'optimisation du procédé passe aussi par un effort important de compréhension des phénomènes fondamentaux impliqués. Utilisée de façon récurrente, l'analyse GC-MS (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse) des produits de liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires a permis de mettre en évidence les produits majeurs de conversion, mais aussi leur extrême complexité. La compréhension de la liquéfaction hydrothermale doit alors passer nécessairement par la simplification des systèmes réactionnels, à l'aide de composés et de mélanges modèles.

6. Conclusion et objectifs de la thèse

La raréfaction des ressources fossiles et les préoccupations environnementales rendent nécessaire la transition vers la production de combustibles et matériaux bio-sourcés. Dans ce contexte, la production importante et croissante de résidus agroalimentaires dans le monde représente une opportunité de valorisation. Le traitement actuel des résidus agroalimentaires par la valorisation matière, à faible valeur ajoutée et associée à des problématiques environnementales et sanitaires, ouvre la réflexion vers d'autres voies de valorisation. En particulier, la valorisation énergétique des résidus agroalimentaires par des voies biologiques et thermochimiques suscite aujourd'hui de l'intérêt pour la production de carburants renouvelables.

Parmi les procédés thermochimiques, le procédé de liquéfaction hydrothermale se révèle particulièrement adapté à la production de biocombustibles liquides à partir des résidus agroalimentaires. En effet, l'utilisation de l'eau en tant que solvant réactionnel permet de s'affranchir des coûts importants de séchage des résidus agroalimentaires, dont la teneur en eau varie généralement entre 50 et plus de 95 % [294]. L'objectif de la liquéfaction hydrothermale est de produire une bio-huile de fort pouvoir calorifique (30-40 MJ kg⁻¹), à partir de la conversion thermochimique de biomasse humide dans l'eau sous-critique.

En comparaison d'autres ressources comme les micro-algues, la liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires a été relativement peu étudiée. La majorité des applications existe aujourd'hui à l'échelle du laboratoire. Dans ces travaux, la tendance est au criblage des conditions opératoires et de différentes ressources en réacteurs batch de faibles volumes. Ces études permettent d'identifier les paramètres les plus influents sur la distribution des produits : nature de la biomasse, température et temps de réaction, mais aussi utilisation d'additifs permettant d'ajuster les conditions de la conversion. Les sels alcalins sont ainsi souvent utilisés pour réduire la formation de char.

Bien que quelques expériences pilotes et semi-industrielles aient déjà été conduites par le passé, le développement de la liquéfaction hydrothermale à large échelle s'est heurté à plusieurs verrous, à la fois d'ordre économique, technologique, et scientifique. En effet, la rentabilité des procédés a été régulièrement remise en question par les fluctuations du prix du pétrole, et l'absence d'application commerciale des produits et coproduits de la liquéfaction. De même, la question de la durabilité et du coût d'investissement des installations est souvent posée, appelant au développement de technologies robustes. Enfin, les rendements et la qualité des produits obtenus en fonction des ressources souffrent d'un manque de prédictibilité, car les mécanismes de dégradation de la biomasse sont encore méconnus. L'optimisation du procédé passe donc aussi par un effort important de compréhension des phénomènes fondamentaux impliqués, à l'aide de systèmes modèles permettant une simplification vis-à-vis des ressources réelles.

Un nombre important d'études s'est intéressé à la conversion de molécules modèles individuelles dans les conditions de la liquéfaction hydrothermale, menant à l'identification de mécanismes réactionnels et de paramètres cinétiques. Après une première étape d'hydrolyse des biopolymères, les monomères sont convertis selon de multiples réactions pour produire de la bio-huile, du char, du gaz et des composés organiques en phase aqueuse. Les travaux menés sur les composés modèles purs ont mis en évidence la contribution des molécules constitutives de la biomasse à la production de bio-huile : les fibres et les protéines sont ainsi les plus mauvais contributeurs à la formation de bio-huile, et forment respectivement des quantités importantes de char et de

composés organiques en phase aqueuse. Au contraire, les lipides contribuent directement au rendement en bio-huile grâce à l'incorporation des acides gras issus de l'hydrolyse des triglycérides.

En comparaison des molécules modèles converties seules, peu de travaux s'intéressent au cas de mélanges complexes de molécules modèles. Les principales études concernent les interactions entre les polysaccharides et les protéines (réaction de Maillard). Ces réactions permettent une amélioration du rendement en bio-huile, mais une dégradation de sa qualité du fait de l'incorporation d'azote. Les réactions d'interaction peuvent alors influencer positivement ou négativement la production et la qualité de la bio-huile, mais ces interactions sont encore méconnues aujourd'hui du fait d'un nombre limité de travaux disponibles dans la littérature.

De précieuses informations sur la chimie de la liquéfaction hydrothermale peuvent être obtenues grâce à l'utilisation de composés modèles. Cependant, la compréhension exhaustive des mécanismes de dégradation de ressources réelles n'est pas encore atteinte. En effet, celles-ci sont extrêmement complexes et génèrent une variété de produits bien plus importante que dans le cas des molécules modèles. L'enjeu est donc d'améliorer la compréhension des mécanismes de la liquéfaction hydrothermale, afin de faire le lien entre les observations des systèmes modèles et les résultats des cas réels. En particulier, un travail approfondi sur des mélanges modèles de plus en plus complexes doit être mené. Alors que la démarche est rarement utilisée dans la littérature, la question de la représentativité des molécules modèles vis-à-vis des ressources réelles se pose.

Dans ce contexte, le travail présenté dans ce manuscrit propose de coupler l'étude de la liquéfaction hydrothermale d'une ressource réelle avec l'étude de la réactivité hydrothermale de plusieurs molécules modèles. L'objectif est de comprendre et de prédire, à partir de la composition initiale des ressources, les résultats de liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires. Dans le chapitre 3 de ce manuscrit, des conditions opératoires favorables à la production de bio-huile seront identifiées, et une voie de valorisation des effluents aqueux du procédé sera proposée. Une caractérisation physico-chimique de la bio-huile permettra, de plus, d'évaluer les besoins de raffinage et les éventuelles applications commerciales du produit. Dans le chapitre 4, la caractérisation chimique des drêches de cassis sera utilisée pour la sélection de molécules modèles, dont la réactivité sera étudiée dans le cas de composés individuels et de mélanges complexes, à des fins de compréhension et d'identification de mécanismes réactionnels. Enfin, la liquéfaction hydrothermale de composés modèles sera aussi utilisée au chapitre 5 pour établir des corrélations de prédiction des rendements de liquéfaction hydrothermale en fonction de la composition initiale des ressources.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Ce chapitre présente l'ensemble des dispositifs expérimentaux et analytiques utilisés pour mener ce travail. Dans un premier temps, les résidus agroalimentaires et les molécules modèles étudiées sont présentés. Les dispositifs expérimentaux de conversion hydrothermale ainsi que l'ensemble des techniques analytiques utilisées sont ensuite décrits. Enfin, la dernière partie du chapitre est consacrée au cadre mathématique et méthodologique permettant l'exploitation des résultats.

N.B. : Sauf contre-indication, l'ensemble des pourcentages rapportés dans ce manuscrit sont exprimés en masse.

1. Ressources et composés modèles étudiés

1.1. Résidus agroalimentaires étudiés

1.1.1. Présentation et origine

Quatre résidus agroalimentaires différents ont été utilisés au cours de ce travail. Pour la plupart, ces ressources sont des résidus agro-industriels issus de producteurs localisés dans la Drôme, et ont été fournies dans le cadre du projet ANR LiqHyd :

- Les drêches de cassis et les akènes de framboise sont des résidus fruitiers issus du pressage des baies, obtenus lors de la récupération du jus pour une utilisation alimentaire (fabrication de purée, de coulis, etc.). Ces résidus ont été fournis par la société *Les Vergers Boiron*, située dans la Drôme.
- Les drêches de brasserie sont des résidus céréaliers de fermentation issus d'une brasserie également localisée dans le Drôme.
- Le marc de raisin est un résidu de fermentation et de distillation, fourni séché par la société *Azur Distillation*, situé à Maubec dans le Vaucluse. La biomasse brute se caractérise par la présence de rafles, pépins et peaux. Pour les essais de liquéfaction hydrothermale, le marc de raisin a été broyé à l'aide d'un broyeur à fléaux Retsch SK100 Comfort Retsch, équipé d'une grille de 1 mm.

La Figure 2-1 présente les photographies des quatre ressources utilisées.



Figure 2-1. Echantillons des résidus agroalimentaires utilisés

Parmi les ressources ci-dessus, les drêches de cassis ont été choisies au départ comme biomasse de référence, en raison d'une bonne disponibilité de cette ressource et de résultats exploratoires intéressants au début du projet LiqHyd. La caractérisation poussée de cette ressource servira notamment au choix de molécules modèles dans le chapitre 4 de ce document. Les drêches de cassis correspondent au gâteau de pressage des baies, obtenu lors de la récupération du jus pour une valorisation alimentaire (purée, coulis, etc.). Les drêches de cassis sont majoritairement composées de pépins, de peaux et de pulpe. Elles ont été produites à partir de baies de cassis de l'espèce *Ribes nigrum*, et des variétés *Noir de Bourgogne* et *Andega*.

1.1.2. Caractérisation des ressources

Les résidus agroalimentaires utilisés au cours de ce travail ont été caractérisés par deux laboratoires sous-traitants, Socor et Larebron, afin d'en réaliser une analyse détaillée. L'objectif de ces analyses était d'obtenir un maximum d'informations sur la composition et la constitution des ressources, afin de pouvoir relier les résultats de liquéfaction hydrothermale à la composition initiale des biomasses. Le Tableau 2-1 propose un résumé des principales caractéristiques des ressources étudiées.

Tableau 2-1. Caractérisation des résidus agroalimentaires étudiés dans ce travail

	Drêches de cassis	Akènes de framboise	Drêches de brasserie	Marc de raisin (séché, broyé)	Méthode/Norme
Humidité (%)	59,6	44,4	70,1	7,4	EN 14774-1 [295]
Teneur en fibres (% M.S.)					
NDF (<i>Neutral Detergent Fibres</i>)	61,7	83,3	35,5	69,9	NF V18-122 [296]
ADF (<i>Acid Detergent Fibres</i>)	52,8	74,3	11,4	63,4	
ADL (<i>Acid Detergent Lignin</i>)	34,6	47,2	5,9	48,6	
Protéines (% M.S.)	16,9	8,1	18,7	9,7	Méthode de Kjeldahl
Lipides (% M.S.)	14,8	5,2	6,0	8,1	Cuisson dans HCl + Extraction à l'éther de pétrole
Glucides assimilables	2,3	2,2	36,9	7,6	Par différence
Teneur en cendres à 550 °C (% M.S.)	4,5	1,2	2,9	4,8	NF EN 14775 [297]
Composition élémentaire (% M.S.)					NF EN 15104 [298] - Analyseur élémentaire
C	50,3	55,2	47,5	52,9	Par différence
H	6,8	6,9	6,9	6,4	
O	36,8	35,3	39,6	34,1	
N	1,9	1,3	3,0	1,7	
S	0,2	0,1	0,2	0,1	
Pouvoir Calorifique Supérieur (MJ kg ⁻¹ , sur sec)	18,5	23,3	20,2	21,7	Bombe calorimétrique

La détermination de la teneur en fibres selon la norme NF V18-122 [296] consiste en des extractions successives par différentes solutions détergentes, afin de séparer les fibres de la biomasse en trois fractions : fibres totales (*NDF, Neutral Detergent Fibres*), fibres au détergent acide (*ADF, Acid Detergent Fibres*) et lignine (*ADL, Acid Detergent Lignin*). Ces trois fractions fibreuses peuvent être utilisées pour estimer les proportions de fibres cellulosiques et ligneuses dans la biomasse : le résidu *NDF* correspond aux fibres totales, la proportion d'hémicelluloses peut être estimée par la différence *NDF-ADF*, tandis que la proportion de cellulose peut être estimée par la différence *ADF-ADL*. Enfin, le résidu *ADL* correspond à la proportion de lignine.

La détermination de la teneur en protéines se base sur la mesure de l'azote total selon la méthode de Kjeldahl, avec un facteur multiplicatif égal à 6,25. La méthode de détermination des lipides consiste en un traitement chlorhydrique et une extraction à l'éther de pétrole (basé sur l'arrêté du 08/09/1977 [299]). Enfin, les glucides assimilables (définis comme étant des mono- et oligosaccharides) sont calculés par différence à 100%.

Des analyses additionnelles ont été réalisées sur les drêches de cassis, dans le but de sélectionner des molécules modèles pertinentes. Un intérêt particulier a été accordé à la composition moléculaire des principales molécules organiques composant cette ressource. Les résultats de ces analyses seront présentés dans le chapitre

4, lorsque ceux-ci seront exploités pour la sélection des composés modèles. Cependant, les méthodes utilisées pour chaque composante de la biomasse sont présentées dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2. Méthodes de caractérisation de la composition moléculaire des drêches de cassis

Constituant	Méthode/Norme
Cellulose (<i>ADF-ADL</i>) Hémicelluloses (<i>NDF-ADF</i>) Lignine (<i>ADL</i>)	NF V18-122 [296]
Profil des acides aminés contenus dans les protéines	Hydrolyse acide et analyse HPLC
Profil des acides gras contenus dans les lipides	Méthode adaptée de la norme V03-030 [300]

1.2. Composés modèles étudiés

1.2.1. Monomères modèles

Comme le chapitre 4 du manuscrit le détaillera, les monomères modèles utilisés au cours de ce travail ont été sélectionnés afin de représenter la composition de la matière organique des drêches de cassis. Les monomères modèles utilisés sont deux monomères glucidiques (glucose et xylose), un acide aminé (acide glutamique, l'acide aminé majoritaire), une unité monomérique de type méthoxyphénol (guaiacol) et enfin un acide gras (acide linoléique, l'acide gras majoritaire). Ces molécules sont présentées dans le Tableau 2-3.

1.2.2. Polymères modèles

D'autres molécules modèles ont aussi été utilisées, afin de représenter les polymères fibreux de la biomasse lignocellulosique. Ces molécules sont la cellulose microcristalline et la lignine alkali (produite par cuisson Kraft de bois), dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 2-4.

Tableau 2-3. Caractéristiques des monomères modèles étudiés

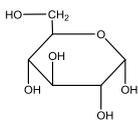
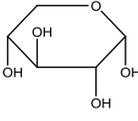
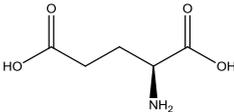
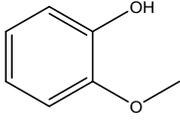
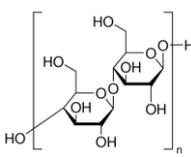
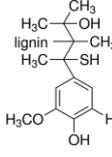
Composé	Formule brute	Structure	Composition élémentaire (%)	
Glucose	$C_6H_{12}O_6$		C	40,0
			H	6,7
			O	53,3
			N	-
Xylose	$C_5H_{10}O_5$		C	40,0
			H	6,7
			O	53,3
			N	-
Acide glutamique	$C_5H_9NO_4$		C	40,8
			H	6,2
			O	43,5
			N	9,5
Guaiacol	$C_7H_8O_2$		C	67,7
			H	6,5
			O	25,8
			N	-
Acide linoléique	$C_{18}H_{32}O_2$		C	77,1
			H	11,5
			O	11,4
			N	-

Tableau 2-4. Caractéristiques des polymères modèles étudiés

Composé	Formule brute	Structure	Composition élémentaire (%)	
Cellulose microcristalline	$[C_6H_{10}O_5]_n$		C	44,5
			H	6,2
			O	49,4
			N	-
Lignine alkali	-		C	50,7
			H	4,9
			O	39,9
			N	0,1
			S	4,4

2. Dispositifs expérimentaux de liquéfaction hydrothermale

Les expériences de liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires et de composés modèles ont été réalisées en mode batch. Dans cette partie, les réacteurs batch haute pression de la plateforme Aphrodite du CEA de Grenoble sont présentés, suivis par la présentation de la procédure expérimentale.

2.1. Dispositifs expérimentaux : autoclaves batch de la plateforme Aphrodite

2.1.1. Réacteur Parr

La grande majorité des expériences de liquéfaction hydrothermale a été menée dans un autoclave fabriqué par Parr Instruments. Ce réacteur en acier inox 316 dispose d'un volume de 600 mL. Il est agité par un mobile hélicoïdal et est chauffé électriquement. Le réacteur est instrumenté par un thermocouple permettant la mesure et la régulation de température, ainsi que par un indicateur de pression permettant le suivi en temps réel des conditions opératoires. Une photo ainsi qu'un schéma simplifié de ce réacteur sont présentés en Figure 2-2. Les conditions opératoires maximales atteignables par le réacteur sont une température de 500 °C et une pression de 13 MPa. Compte tenu des contraintes de pression, la température opératoire maximale atteignable lors des expériences de liquéfaction hydrothermale de biomasse est de l'ordre de 310 °C.

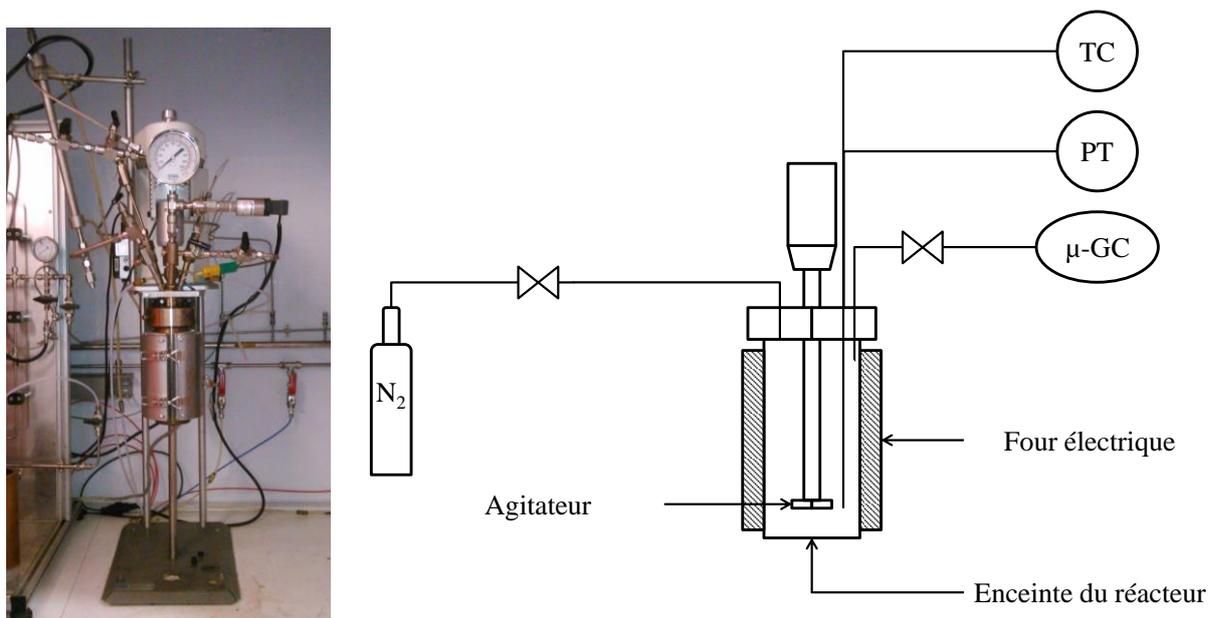


Figure 2-2. Photo et schéma de principe du réacteur Parr

2.1.2. Réacteur Top Industrie

Pour quelques expériences à une température opératoire supérieure à 310 °C, nous avons utilisé un autre autoclave, fonctionnant de la même manière que le réacteur Parr décrit précédemment. Ce réacteur a été fabriqué par Top Industrie. Il est en acier inox 316Ti et dispose d'un volume de 500 mL. A l'image du réacteur Parr, il est

agité par un mobile hélicoïdal, et est chauffé électriquement. Au palier de température, la régulation est assurée par le four électrique et par un système de circulation d'air comprimé autour du réacteur. Le refroidissement est également réalisé par soufflage d'air comprimé autour du réacteur. Celui-ci est également instrumenté par un thermocouple permettant la mesure et la régulation de température, et par un indicateur de pression permettant le suivi en temps réel des conditions opératoires. Une photo ainsi qu'un schéma simplifié de ce réacteur sont présentés en Figure 2-3. Les conditions opératoires maximales atteignables par le réacteur sont une température de 500 °C et une pression de 30 MPa.

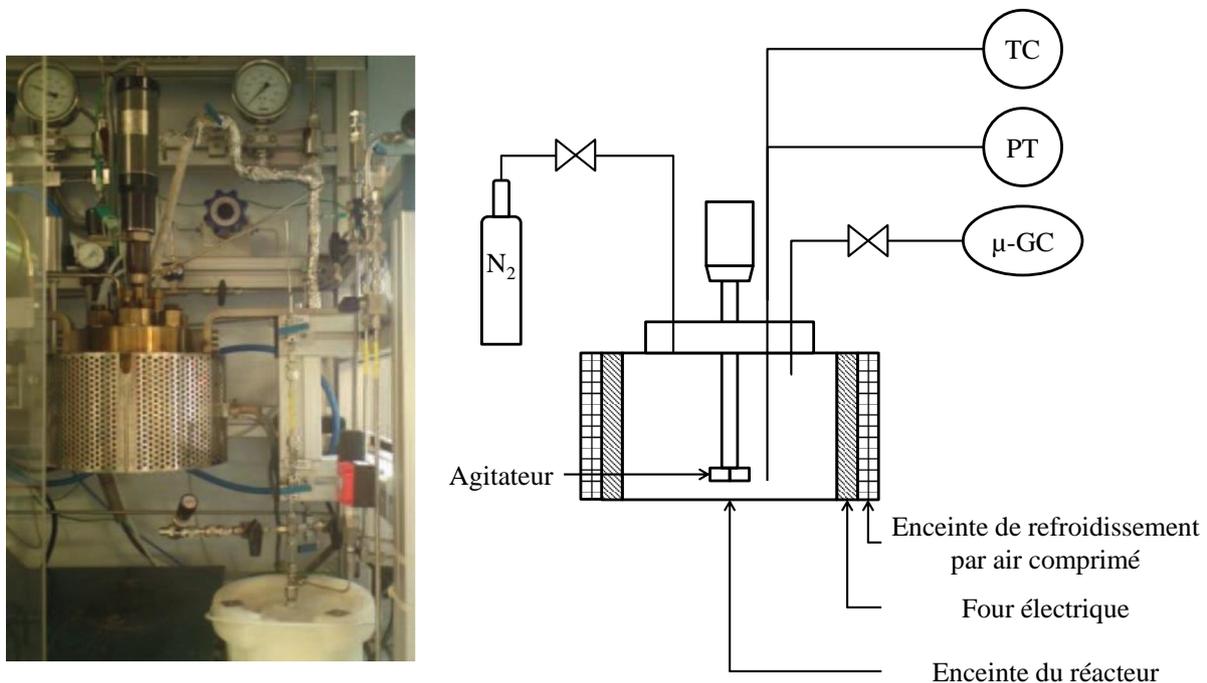


Figure 2-3. Photo et schéma de principe du réacteur Top Industrie

2.2. Procédure expérimentale de liquéfaction hydrothermale

2.2.1. Expériences de conversion hydrothermale

La préparation du mélange réactionnel préalable à la réalisation d'un essai de liquéfaction hydrothermale est réalisée de la manière suivante : la matière à convertir (biomasse, ou composé(s) modèle(s)) est mélangée avec de l'eau déionisée à une concentration de matière sèche souhaitée, tenant compte de l'humidité initiale de la ressource. Les concentrations de matière sèche utilisées dans nos essais sont récapitulées dans le Tableau 2-5. Dans certains essais, de l'hydroxyde de sodium (NaOH) a été rajouté au mélange de départ, également en proportions variables. Les différents ratios d'hydroxyde de sodium par rapport à la matière sèche, et les pH initiaux associés, sont présentés dans le Tableau 2-5.

Pour réaliser un essai, 240 g de mélange sont introduits dans le réacteur. Le réacteur fermé est alors inerté à l'azote et un test de fuite est réalisé afin de s'assurer de la bonne étanchéité de l'enceinte réactionnelle. Le réacteur est ensuite pressurisé par 1 MPa d'azote, afin de garantir une pression suffisante pour l'analyse de gaz post-réaction. Au démarrage de la chauffe, le réacteur est mis sous agitation à 600 tours par minute. Le temps de

chauffe est compris entre 30 et 40 min, en fonction du mélange à convertir et de la température de consigne à atteindre. L'ensemble des températures opératoires utilisées au cours de ce travail sont présentées dans le Tableau 2-5. Le palier de température opératoire est considéré atteint lorsque le thermocouple indique la température de consigne à ± 1 °C. Une fois la température de consigne atteinte, le palier démarre, de durée variable en fonction des expériences. L'ensemble des temps de palier utilisés dans ce travail sont rappelés dans le Tableau 2-5. A la fin du temps de palier, le réacteur est refroidi par circulation d'air comprimé à la paroi. Le temps de retour à la température ambiante est d'environ 40 min, mais la température passe sous les 100 °C environ 10 min après le début de la phase de refroidissement.

Tableau 2-5. Ensemble des conditions opératoires utilisées pour les expériences de liquéfaction hydrothermale en autoclaves batch

Températures opératoires	Temps de palier	Concentrations de matière sèche	Ratio NaOH / Matière sèche
290 °C	0 min		0 % (pH _{in} = 3,1)
300 °C	10 min	5 %	2 % (pH _{in} = 5,5)
310 °C	15 min	14 %	3 % (pH _{in} = 7,4)
335 °C (<i>réacteur Top Industrie</i>)	30 min	15 %	5 % (pH _{in} = 10,8)
	60 min	29 %	9 % (pH _{in} = 12,8)
	240 min		

Dans le cas particulier des expériences de liquéfaction où la phase aqueuse est recyclée d'un essai à l'autre, la procédure opératoire est la même que celle décrite précédemment, mais l'eau déionisée est remplacée par la phase aqueuse de l'essai précédent à partir du second essai de la série. Cette série d'expériences est décrite au chapitre 3.

2.2.2. Procédure de récupération des produits

Après la phase de refroidissement, il est possible de récupérer les produits de la conversion. Quatre phases sont généralement produites par la liquéfaction hydrothermale : une phase gazeuse, une phase aqueuse chargée en composés organiques, un résidu solide appelé char et la bio-huile. La Figure 2-4 donne la procédure générale de récupération des produits.

La quantité de gaz formé est mesurée par le relevé des pressions et températures initiale et finale, associée à la composition de la phase gazeuse obtenue par micro-chromatographie. A partir de ces données, il est possible de calculer la quantité de gaz formée par la réaction en utilisant la loi des gaz parfaits (paragraphe 4.1). L'analyse de la phase gazeuse est décrite ci-après (paragraphe 3.1).

Après l'analyse de la phase gazeuse, le réacteur est complètement dépressurisé. Le contenu du réacteur est ensuite filtré sur Büchner afin de séparer la phase aqueuse du résidu organique brut (mélange d'huile et de char). Ce résidu organique brut est collant : il est récupéré sur le filtre, mais également au niveau de l'agitateur et des parois du réacteur. En fonction de la proportion d'huile et de char dans le résidu brut, l'aspect de celui-ci peut varier : il peut prendre la forme d'une poudre chargée d'huile, ou d'un résidu très huileux et visqueux. Il est nécessaire de séparer la phase solide (char), de la phase liquide (bio-huile). Pour ce faire, le résidu organique brut est extrait par un solvant organique, l'acétate d'éthyle. Ce solvant a été choisi suite à la comparaison entre divers

solvants d'extraction [48]. Il combine les avantages d'une récupération acceptable de bio-huile, d'une faible toxicité et d'une faible miscibilité avec l'eau.

L'extraction du résidu brut est réalisée avec une masse d'acétate d'éthyle dix fois supérieure à celle du résidu organique brut à traiter. Après un temps de contact de 5 minutes, le mélange est filtré sur Büchner pour séparer la bio-huile (dissoute dans l'acétate d'éthyle) du char. La bio-huile est ensuite récupérée par évaporation de l'acétate d'éthyle. Cette étape est réalisée sous hotte, sous circulation d'air, jusqu'à stabilisation de la masse. Afin de s'assurer de l'évaporation du solvant d'extraction, l'acétate d'éthyle a subi la même procédure, et s'est totalement évaporé. Une analyse par GC-MS de la bio-huile dissoute dans le 2-propanol, après évaporation de l'acétate d'éthyle, a de plus montré que ce dernier n'était présent qu'à l'état de traces. La présence résiduelle de solvant d'extraction dans la bio-huile est par conséquent considérée comme négligeable. La même procédure de séchage est appliquée au char.

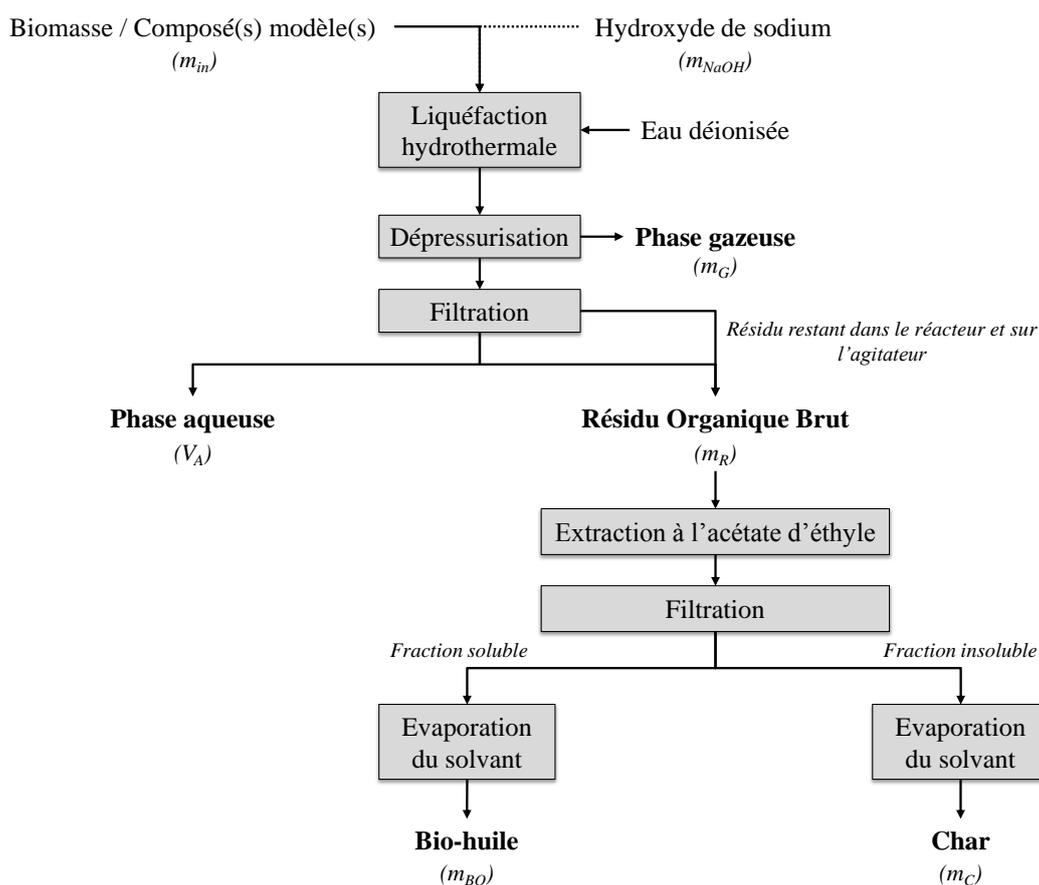


Figure 2-4. Procédure expérimentale de récupération des produits de liquéfaction hydrothermale en autoclaves batch

3. Techniques analytiques

Plusieurs techniques analytiques sont utilisées pour caractériser les produits de transformation hydrothermale des résidus agroalimentaires et de leurs composés modèles. Avant de les détailler dans les paragraphes suivants, la Figure 2-5 propose une vue globale de toutes les techniques analytiques utilisées.

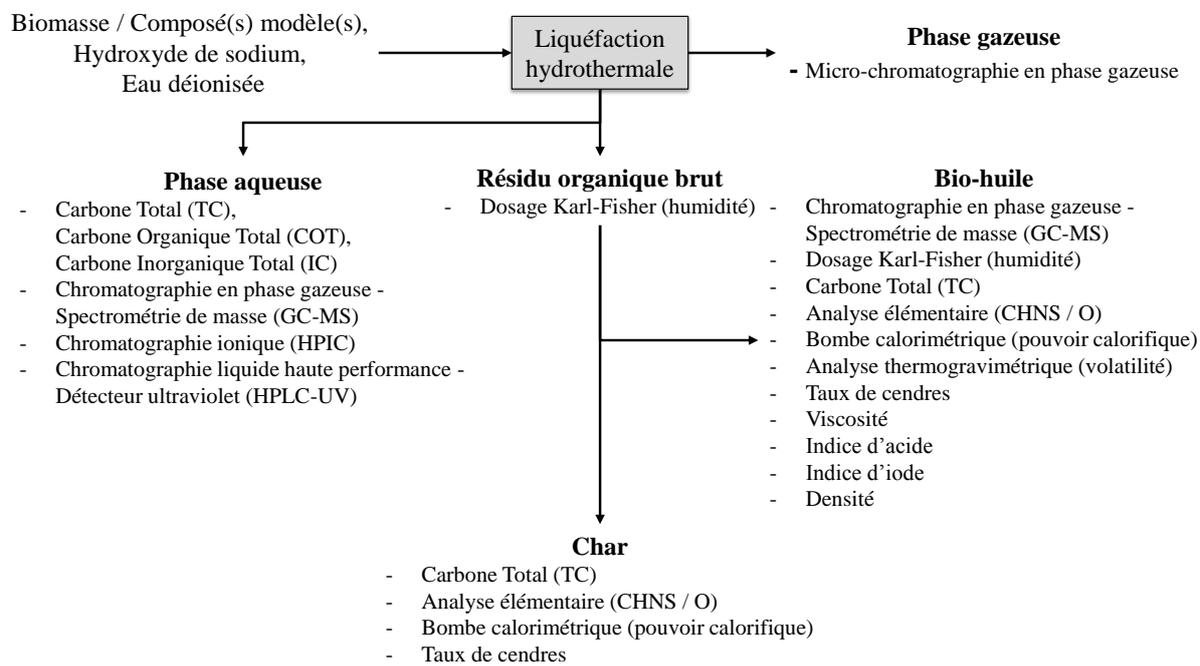


Figure 2-5. Ensemble des analyses réalisées sur les produits de liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires et de composés modèles

3.1. Analyse de la phase gazeuse par micro-chromatographie en phase gazeuse

3.1.1. Présentation de l'appareil

La phase gazeuse produite par liquéfaction hydrothermale est analysée par un micro-chromatographe placé sur la ligne d'évent du réacteur. L'appareil est un micro-chromatographe Varian Quad CP 4900, équipé de deux colonnes chromatographiques et d'un catharomètre assurant la détection des espèces gazeuses. La première colonne est un tamis moléculaire qui permet la séparation des gaz permanents (O_2 , H_2 , CO , CH_4). L'argon est utilisé en tant que gaz vecteur dans ce cas. La seconde colonne de l'appareil est une colonne Poraplot-U qui permet la séparation du CO_2 , des hydrocarbures légers (C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 et C_3H_8) et des espèces soufrées (H_2S et COS). Dans ce cas, le gaz vecteur est l'hélium.

3.1.2. Procédure d'analyse

Afin d'analyser la phase gazeuse, le micro-chromatographe est raccordé à la ligne d'évent du réacteur. Avant d'atteindre l'appareil, le mélange gazeux passe dans un condenseur refroidi par circulation d'eau afin de

minimiser la pollution du micro-chromatographe par d'éventuels goudrons, puis dans un débitmètre permettant l'ajustement de la circulation de la phase gazeuse au débit requis par le micro-chromatographe pour l'analyse (de l'ordre de 100 mL min⁻¹). Au cours de l'analyse, les injecteurs et colonnes sont maintenus aux températures de 100 °C. Les pressions des gaz vecteurs sont maintenues à 150 kPa. L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide de mélanges de gaz étalons de pureté BIP® (Air Products).

3.2. Analyse de la composition moléculaire de la bio-huile et de la phase aqueuse par GC-MS

La composition moléculaire des produits de liquéfaction hydrothermale est une information fondamentale dans la compréhension des mécanismes réactionnels. Nous avons obtenu ces informations par l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Cette technique permet l'analyse des composés volatils. La spectrométrie de masse permet la détection et l'identification des structures moléculaires grâce à la mesure de la masse de leurs ions de fragmentation (rapport masse/charge).

3.2.1. Présentation de l'appareil

La composition moléculaire des bio-huiles et des phases aqueuses a été analysée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse Clarus 500 de marque Perkin Elmer, équipé d'une colonne capillaire DB-1701 (dimensions : 60 m x 0,25 mm, 0,25 µm d'épaisseur de film). Cette colonne se caractérise par une phase stationnaire de polarité moyenne, permettant de séparer une large gamme de composés. Elle est composée à 14% de cyanopropylphényle et à 86% de diméthylpolysiloxane, et accepte des températures jusqu'à 300 °C. En sortie de colonne, la détection est assurée par un spectromètre de masse simple quadripôle Clarus 600S de marque Perkin Elmer. Le mode d'ionisation est l'impact électronique. L'identification des composés est réalisée par comparaison des spectres de masse enregistrés avec la base de données spectrales du National Institute of Standards and Technology (*NIST*), qui compile les spectres de masses de nombreuses molécules. L'identification des molécules s'est basée sur deux valeurs fournies par la base de données lors de la comparaison des spectres des produits avec les spectres référencés :

- La valeur de *Match*, issue de la comparaison directe entre le spectre de l'échantillon et celui de la base de données.
- La valeur de *Reverse Match (R Match)*, issue de la comparaison entre le spectre de la base de données et celui de l'échantillon, sans prise en compte des ions de l'échantillon n'apparaissant pas dans le spectre de la base de données.

Plus les valeurs *Match* et *R Match* sont élevées, plus l'identification est bonne. L'identification des structures s'est appuyée sur les recommandations de la base de données concernant ces valeurs :

- 999 : correspondance parfaite entre les spectres.
- 900 ou plus : correspondance excellente entre les spectres.
- 800-900 : bonne correspondance.
- 700-800 : correspondance raisonnable.
- 600 ou moins : mauvaise correspondance.

3.2.2. Procédures d'analyse

Le résidu organique brut et la phase aqueuse sont extraits par l'acétate d'éthyle dans des proportions massiques 1:1, afin de minimiser l'effet d'éventuels polluants contenus dans le solvant. Les phases extraites sont ensuite filtrées à 0,45 μm avant injection dans l'appareil. Un échantillon de 1 μL est injecté avec un split de 10:1. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur. L'injecteur est maintenu à une température de 250 °C. La Figure 2-6 donne le programme de température du four.

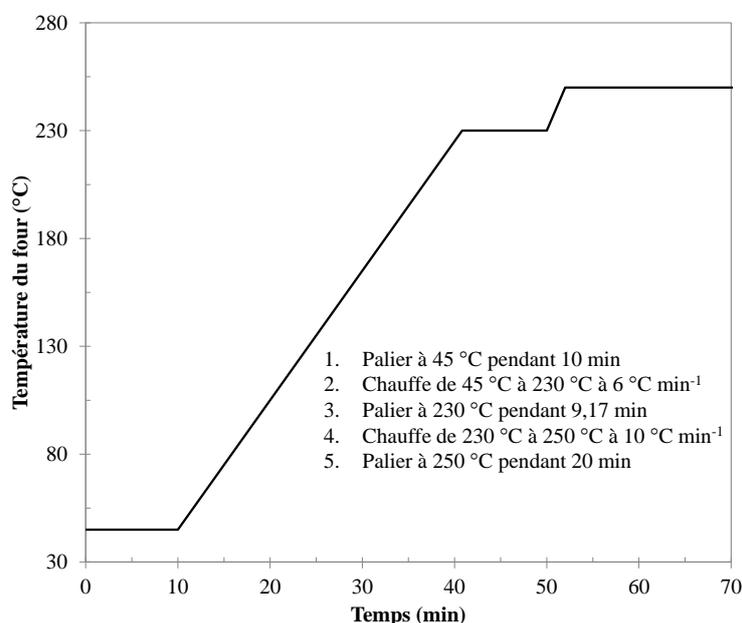


Figure 2-6. Programme de température pour l'analyse GC-MS de la composition moléculaire des bio-huiles et des phases aqueuses de liquéfaction hydrothermale

3.3. Dosage des acides organiques et du sodium dans les phases aqueuses par chromatographie ionique

3.3.1. Présentation de l'appareil

L'appareil utilisé est un chromatographe Dionex ICS-3000, pouvant réaliser le dosage d'anions (mode anions) et de cations (mode cations). La détection est réalisée par conductimétrie (Dionex ICS-3000 Conductivity Detector). En mode anions, la colonne utilisée est une colonne Dionex IonPac AS-17C (dimensions : 4 x 250 mm) munie d'une pré-colonne Dionex IonPac AG-17C (dimensions : 4 x 50 mm). En mode cations, la colonne utilisée est une colonne Dionex IonPac CS-16 (dimensions : 5 x 250 mm) munie d'une pré-colonne Dionex IonPac CG-16 (dimensions : 5 x 50 mm).

3.3.2. Procédures d'analyse

Dosage des acides organiques en phase aqueuse

Le dosage de la concentration en acides organiques a été réalisé dans les phases aqueuses produites par liquéfaction hydrothermale, à l'aide de la chromatographie ionique en mode anions. Les acides analysés par cette méthode sont les acides pyroglutamique, lactique, acétique, propanoïque et formique. Un volume de 25 μL d'échantillon préalablement dilué est injecté. L'éluant est un mélange d'eau déionisée et de solutions de NaOH à 5 et 100 mmol L^{-1} , à un débit de 2 mL min^{-1} . La température de colonne est maintenue à 30 °C. Le gradient d'éluant est représenté en Figure 2-7, accompagné d'un exemple de chromatogramme. Dans le Tableau 2-6 sont présentés les temps de rétention et les gammes d'étalonnage des cinq acides détectés.

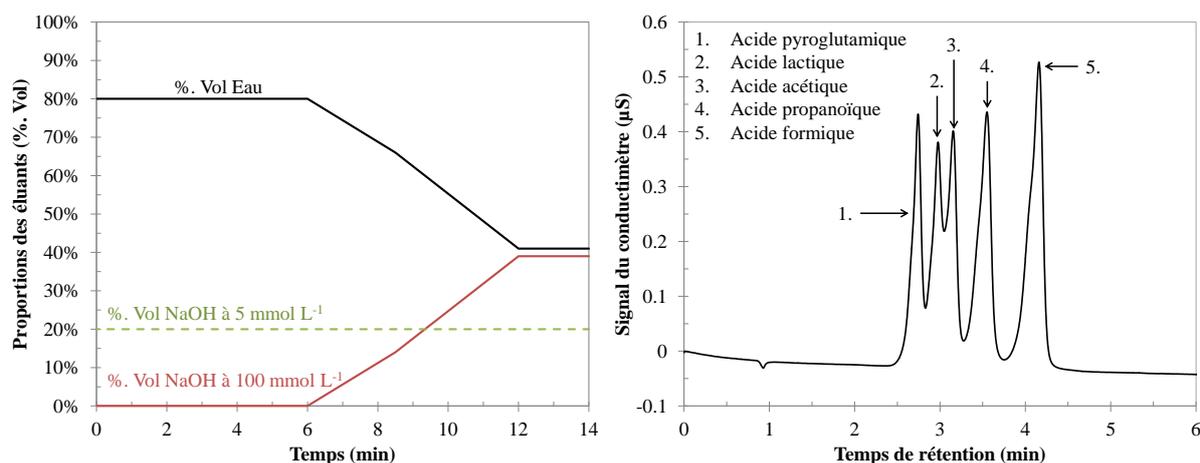


Figure 2-7. Gradient d'éluant et chromatogramme de l'analyse par chromatographie ionique des acides organiques dans les phases aqueuses de liquéfaction hydrothermale

Tableau 2-6. Temps de rétention et gammes d'étalonnage des acides organiques mesurés par chromatographie ionique

Acide	Temps de rétention (min)	Gamme d'étalonnage
Acide pyroglutamique	2,7	De 0,036 à 1,74 mg L^{-1}
Acide lactique	3,0	De 0,014 à 1 mg L^{-1}
Acide acétique	3,1	De 0,012 à 0,74 mg L^{-1}
Acide propanoïque	3,5	De 0,029 à 1,90 mg L^{-1}
Acide formique	4,1	De 0,018 à 0,94 mg L^{-1}

Dosage de la concentration en sodium en phase aqueuse

Le dosage de la concentration en sodium dans les phases aqueuses a été réalisé dans le cadre des expériences de liquéfaction hydrothermale des drèches de cassis en présence d'hydroxyde de sodium. La concentration de sodium en phase aqueuse est déterminée par la chromatographie ionique utilisée en mode cations. Un volume de 25 μL d'échantillon préalablement dilué est injecté. Une solution d'acide méthylsulfonique (MSA) de concentration 48 mmol L^{-1} est utilisée en tant qu'éluant en mode isocratique, à un débit de 1 mL min^{-1} . La température de colonne est maintenue à 30 °C. Un exemple de chromatogramme d'analyse du sodium est présenté en Figure 2-8.

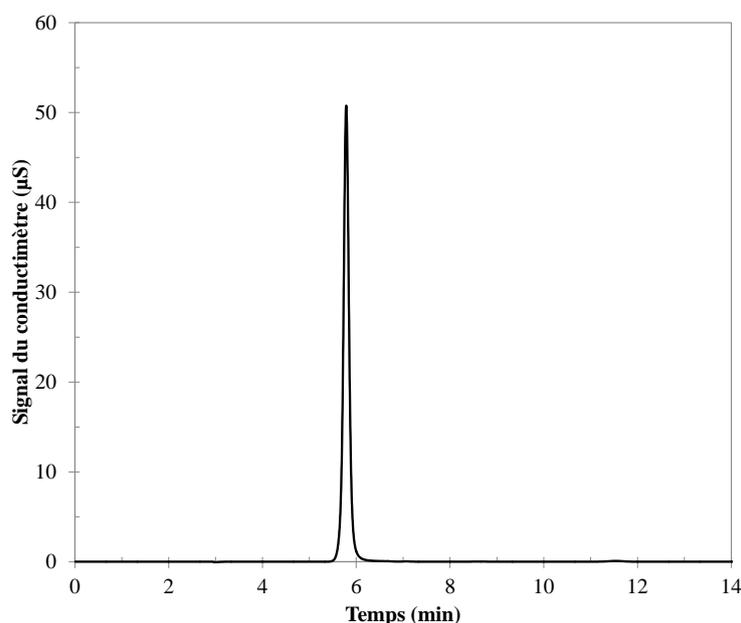


Figure 2-8. Chromatogramme de l'analyse par chromatographie ionique du sodium dans les phases aqueuses de liquéfaction hydrothermale

3.4. Dosage des composés phénoliques, des acides gras et des produits de conversion des sucres et des acides aminés par HPLC-UV

3.4.1. Présentation de l'appareil

L'appareil utilisé est constitué d'une pompe HPLC Dionex Ultimate 3000, d'un passeur-injecteur automatisé Dionex ASI-100, d'un compartiment de colonne thermostaté Dionex TCC-100, et d'un détecteur par ultraviolet Dionex UVD170u. La colonne utilisée pour les analyses par HPLC-UV est une colonne Thermo Scientific Hypersil Gold (dimensions : 4,6 x 150 mm, porosité : 5µm). Il s'agit d'une colonne apolaire composée de silice greffée par des chaînes linéaires de type C18. Le détecteur permet d'acquérir les spectres aux 4 longueurs d'ondes suivantes : 200 nm, 210 nm, 254 nm et 280 nm.

3.4.2. Procédures d'analyse

Dosage des composés phénoliques, des produits de conversion des monosaccharides et de conversion des acides aminés

Dans le cadre des expériences avec les composés modèles, certains produits de conversion hydrothermale ont été dosés par HPLC-UV. La première méthode utilisée permet de doser les composés phénoliques, mais aussi les produits de conversion des sucres et des acides aminés. Pour cette analyse, un volume de 25 µL d'échantillon préalablement dilué est injecté. Le solvant de dilution est l'eau, ou l'acétonitrile (ACN) si la matrice de départ est une phase organique. Un mélange d'eau déionisée et d'acétonitrile est utilisé en tant qu'éluant, selon le gradient présenté en Figure 2-9, à un débit de 1 mL min⁻¹. La colonne est maintenue à une température de 40 °C au cours de l'analyse.

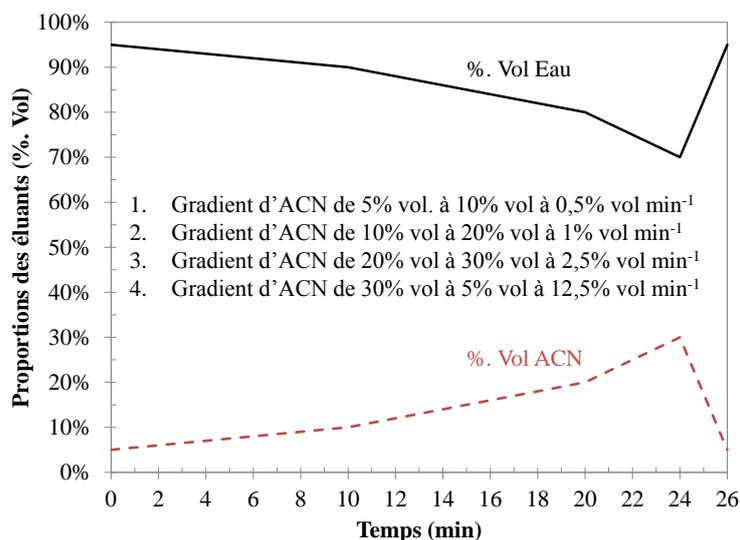


Figure 2-9. Gradient d'élution de l'analyse par HPLC-UV des composés de conversion hydrothermale de composés modèles dans les phases aqueuses de liquéfaction hydrothermale

Le Tableau 2-7 propose un résumé de l'ensemble des composés dosés par la méthode décrite dans ce paragraphe : les composés présents dans le « Mix 1 » sont les composés phénoliques dérivés du guaiacol, tandis que les composés présents dans le « Mix 2 » sont issus de la dégradation des sucres et des acides aminés. Un exemple de chromatogramme est présenté pour chaque mélange en Figure 2-10. Notons que tous les composés ne répondent pas intensément au détecteur UV, du fait de leur caractère chromophore moins important : ceci se traduit par des limites de détection et de quantification plus élevées. Ces composés sont donc plus difficiles à doser lorsque leur concentration est faible dans les échantillons.

Tableau 2-7. Temps de rétention et gammes d'étalonnage des composés de conversion hydrothermale de composés modèles mesurés par HPLC-UV dans les phases aqueuses de liquéfaction hydrothermale

	Composé	Temps de rétention (min)	Gamme d'étalonnage
Mix 1	Catéchol	3,95	De 2 à 100 mg L ⁻¹
		7,73	
	Phénol	13,95	De 2 à 130 mg L ⁻¹
	Guaiacol	17,54	De 2 à 130 mg L ⁻¹
	o-Crésol	23,60	De 1 à 110 mg L ⁻¹
Vératrole	24,88	De 2 à 125 mg L ⁻¹	
Mix 2	Butyrolactame	2,88	De 1 à 1000 mg L ⁻¹
	Butyrolactone	3,15	De 50 à 500 mg L ⁻¹
	Hydroquinone	3,57	De 5 à 1000 mg L ⁻¹
	2-cyclopenten-1-one	4,54	De 5 à 1000 mg L ⁻¹
	2,5-Hexanedione	5,56	De 50 à 1000 mg L ⁻¹
	Furfural	5,81	De 10 à 1000 mg L ⁻¹
	2-butanone	6,04	De 3 à 800 mg L ⁻¹
	Cyclopentanone	7,51	De 50 à 1000 mg L ⁻¹
	3-methyl, 2-cyclopenten-1-one	8,03	De 5 à 1000 mg L ⁻¹
	Acétylfurane	9,23	De 25 à 1000 mg L ⁻¹
	2-methyl, 2-cyclopenten-1-one	9,85	De 5 à 1000 mg L ⁻¹
	Phénol	13,95	De 3 à 1000 mg L ⁻¹

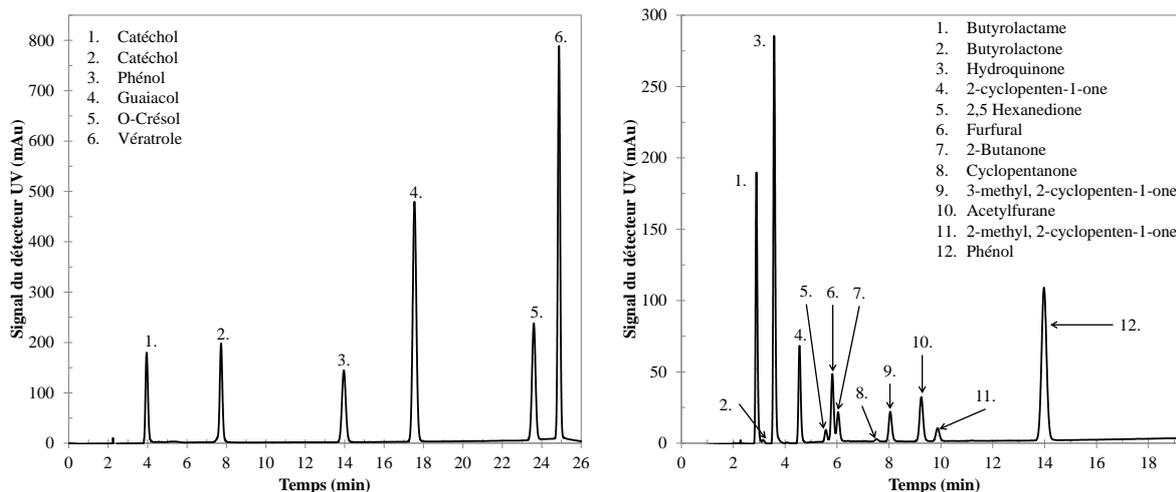


Figure 2-10. Chromatogramme de l'analyse par HPLC-UV des composés de conversion hydrothermale des composés modèles dans les phases aqueuses de liquéfaction hydrothermale

Dosage de l'acide linoléique

La seconde méthode utilisée en HPLC-UV permet de doser l'acide linoléique, qui est un des composés modèles. Pour cette analyse, un volume de 25 μL d'échantillon préalablement dilué dans l'acétonitrile est injecté. L'acide linoléique est alors analysé en mode isocratique avec un mélange d'eau à 5 % volumique et

d'acétonitrile à 95 % volumique, à un débit de 1 mL min⁻¹. La colonne est maintenue à une température de 40 °C au cours de l'analyse. La Figure 2-11 présente un exemple d'analyse de l'acide linoléique par HPLC-UV. Le temps de rétention de ce composé est de 3,1 min, et il a été étalonné dans la gamme 2-500 mg L⁻¹.

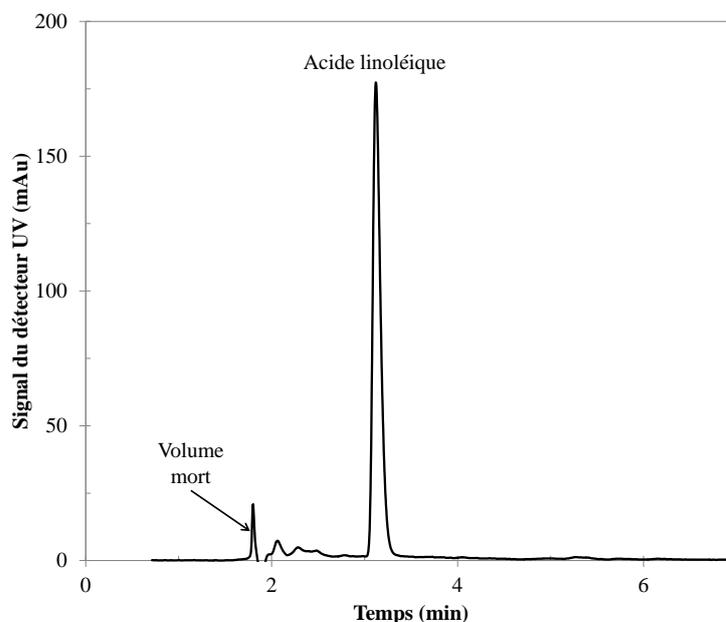


Figure 2-11. Chromatogramme de l'analyse par HPLC-UV de l'acide linoléique

3.5. Mesure d'humidité des produits

La mesure d'humidité du résidu organique brut est importante, car elle entre dans le calcul de la quantité de bio-huile formée (paragraphe 4.1). Ce paramètre a été estimé par deux méthodes distinctes : un séchage et une mesure d'humidité par la méthode de Karl-Fisher. Ces 2 méthodes, conduisant à des valeurs très proches, permettent d'estimer l'erreur expérimentale sur sa détermination.

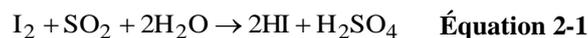
3.5.1. Par séchage

La première méthode d'estimation de l'humidité du résidu organique brut consiste à le faire sécher sous la hotte, sous circulation d'air, jusqu'à obtenir une stabilisation de la masse. Pour certains échantillons très pâteux et collants, l'eau n'est pas bien libérée et il est alors nécessaire de passer ces échantillons à l'étuve pour réaliser le séchage, à une température douce pour limiter la perte de volatiles (60-70 °C). L'inconvénient de cette méthode d'estimation de l'humidité par séchage est l'éventuelle perte de composés volatiles, menant à une surestimation de l'humidité du résidu organique brut.

3.5.2. Par dosage Karl-Fisher

Présentation de l'appareil et du principe de la mesure

La seconde méthode d'estimation de l'humidité du résidu organique brut est la mesure par la méthode de Karl-Fisher. Cette méthode se base sur la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre par le diiode, en présence d'eau (Équation 2-1).



L'appareil utilisé est le Titroline KF (Schott Instruments) qui permet de déterminer la teneur massique en eau d'un échantillon par dosage. L'appareil est formé d'une cellule de mesure agitée magnétiquement. Equipée d'une sonde potentiométrique permettant le suivi du dosage, la cellule est reliée via une burette automatique à un flacon de réactif titrant (Hydranal[®] Composite 1 ou 5), à un flacon de solvant réactionnel (Hydranal[®] Methanol Rapid) et à un flacon servant de poubelle.

Procédure d'analyse

Pour réaliser la mesure d'humidité du résidu organique brut par titrage Karl-Fisher, l'appareil doit être étalonné par un standard dont la concentration massique en eau est de 1 % (Hydranal[®] Water Standard 10.0). Afin d'injecter l'échantillon dans la cellule de mesure via un septum, il est nécessaire de le dissoudre. Le résidu organique brut est ainsi dissous dans des proportions massiques d'environ 1:20 dans de l'isopropanol. La teneur en eau de l'isopropanol ayant servi à la dissolution est également mesurée, afin de corriger les valeurs mesurées. L'échantillon dissous est ensuite injecté dans la cellule de mesure : le volume de prise d'essai est généralement de l'ordre de 1 mL, mais il est nécessaire de l'ajuster afin que le volume de réactif titrant ajouté soit dans la gamme privilégiée par l'appareil (entre 10 et 90 % du volume de la burette). La fin du dosage se traduit par un excès de diode dans la cellule, détecté par la sonde potentiométrique. A l'issue du séchage, la méthode de titrage par Karl-Fisher n'est pas exempte de reproches : elle est par exemple très sensible à l'étanchéité de l'ensemble du système vis-à-vis de l'air ambiant (et donc de l'humidité). De même, la présence de certaines espèces dans les échantillons (cétones, par exemple) peut rendre les mesures instables en raison d'équilibres formant de l'eau. Enfin, l'inhomogénéité d'une matrice solide telle que le résidu organique brut peut rendre difficile le prélèvement d'un échantillon représentatif, et la libération de la totalité de l'eau par dissolution dans l'isopropanol.

3.6. Analyses élémentaires

L'analyse de la composition élémentaire des produits de liquéfaction hydrothermale donne des informations importantes, en particulier sur la qualité des produits et les éventuelles étapes de post-traitement à mettre en place. Trois appareils différents ont été utilisés au cours de ce travail, que nous présentons ci-après.

3.6.1. Mesure de la teneur en carbone des produits

Présentation de l'appareil et du principe de la mesure

Le carbone total des échantillons de char et de bio-huile est déterminé par l'utilisation d'un analyseur de carbone total Shimadzu SSM-5000A. Cet appareil est associé à un module Shimadzu TOC-L CSH/CSN permettant aussi la mesure de la concentration en carbone organique et inorganique dans les phases aqueuses. La mesure de la teneur en carbone total (TC) dans les échantillons repose sur la combustion totale de ceux-ci : la combustion est réalisée à 680 °C sous air (qualité air zéro) et en présence d'un catalyseur de platine pour les phases aqueuses ; à 900 °C sous air, en excès d'oxygène et en présence de catalyseurs de platine pour les matrices solides et huileuses. Le carbone contenu dans les échantillons est libéré sous forme de CO₂ lors de la

combustion. Le CO₂ est alors mesuré grâce à un détecteur par absorption non dispersive dans l'infrarouge (NDIR) : l'aire du pic de CO₂ est directement proportionnelle à la quantité de carbone contenue dans l'échantillon analysé.

Contrairement à la mesure du TC, la concentration en carbone inorganique (IC) dans les phases aqueuses n'est pas mesurée par combustion. Pour cette mesure, l'échantillon est tout d'abord acidifié par une solution d'acide phosphorique, permettant de transformer les ions carbonates CO₃²⁻ et hydrogénocarbonates HCO₃⁻ en CO₂. L'échantillon acidifié subit alors un bullage à l'air zéro, permettant la libération du CO₂ gazeux. Le CO₂ est ensuite également mesuré par le détecteur infrarouge. La valeur de carbone organique total (COT) correspond à la différence entre la mesure de carbone total (TC) et de carbone inorganique (IC).

Procédures d'analyse : dosage du carbone organique et inorganique en phase aqueuse, teneur totale en carbone dans la bio-huile et le char

Afin de réaliser des mesures de concentration en carbone organique et inorganique dans les phases aqueuses, il est nécessaire d'étalonner préalablement l'appareil dans une gamme de 0 à 1000 mg L⁻¹. La solution étalon de carbone organique est préparée par dissolution de biphtalate de potassium dans l'eau déionisée ; celle de carbone inorganique par dissolution de bicarbonate de sodium dans l'eau déionisée. Une injection de ces solutions standards avant chaque campagne de mesures permet de s'assurer du bon fonctionnement de l'analyseur. La mesure des concentrations en carbone organique et inorganique dans les phases aqueuses de liquéfaction hydrothermale se fait par prélèvement de l'échantillon via le passeur à 8 voies. L'échantillon est recueilli dans une seringue avant d'être injecté. L'appareil réalise deux types d'injection : le premier type mesure le carbone total contenu dans la phase aqueuse (3 injections de 20 µL d'échantillon), et le second type en mesure le contenu en carbone inorganique (3 injections de 28 µL d'échantillon). Le carbone organique total est alors calculé par différence entre le carbone total et le carbone inorganique. Les concentrations des phases aqueuses en carbone organique et inorganique sont exprimées en mg L⁻¹.

De la même façon que pour l'analyseur liquide, l'analyseur de carbone pour les échantillons huileux et solides doit être étalonné préalablement. L'étalon utilisé est du polyéthylène basse densité (LDPE), de concentration en carbone égale à 85,63%. La mesure du contenu en carbone de cet étalon permet aussi de s'assurer du bon fonctionnement de l'appareil au démarrage d'une campagne de mesures. Pour mesurer la teneur en carbone dans la bio-huile et le char, une masse comprise entre 10 et 20 mg d'échantillon est pesée dans un creuset puis introduite dans le four de combustion à 900 °C via le passeur manuel. La teneur en carbone total de ces échantillons est exprimée en teneur massique (% C).

3.6.2. Analyse élémentaire de la bio-huile et du char

Présentation de l'appareil et principe de la mesure

Certaines analyses de la composition élémentaire des bio-huiles et des chars (Carbone, Hydrogène, Azote, Soufre et Oxygène) ont été réalisées à l'aide d'un analyseur élémentaire Vario ElCube de marque Elementar. Cet appareil dispose de deux modes : le premier (mode CHNS) permet la détermination de la teneur massique des échantillons en carbone, hydrogène, azote et soufre ; le second (mode O) permet, quant à lui, la mesure de la

teneur massique en oxygène des échantillons. L'analyseur est équipé d'un passeur permettant l'analyse de 60 échantillons (carrousel).

Le principe de mesure du mode CHNS repose sur la combustion de l'échantillon à 1150 °C, en excès d'oxygène et en présence d'un catalyseur (oxyde de tungstène WO_3). Le gaz vecteur est l'hélium. Entraînés par l'hélium, les gaz de combustion passent ensuite dans un tube de réduction à 850 °C, garni avec de la poudre de cuivre, permettant la réduction des NO_x et SO_x . Les gaz de combustion sont alors piégés puis libérés sélectivement vers le détecteur par des tamis moléculaires thermostatés. Le détecteur est un catharomètre, détectant les gaz de combustion dans l'ordre suivant : N_2 , CO_2 , H_2O et enfin SO_2 . L'étalonnage de l'appareil en mode CHNS est réalisé à l'aide d'un étalon de sulfanilamide

Le principe de mesure du mode O repose sur la pyrolyse de l'échantillon à 1150°C en présence de noir de carbone et en atmosphère d'hélium. L'oxygène contenu dans l'échantillon est ainsi converti en CO , qui est piégé dans une colonne de séparation spécifique, puis détecté par le catharomètre. L'étalonnage de l'appareil en mode O est réalisé à l'aide d'un étalon d'acide benzoïque.

Procédure d'analyse

Alors que la méthode de mesure est commune, la préparation des échantillons varie en fonction de leur nature (bio-huile ou char), et du mode de mesure (CHNS ou O). En mode CHNS, les échantillons de char sont préparés au sein de capsules d'étain à l'aide d'une presse manuelle à capsules : une masse d'environ 10 mg de char est pesée dans une feuille d'étain qui est ensuite pressée à la main. Au contraire, la préparation des échantillons de bio-huile nécessitent l'utilisation d'une presse à capsules permettant un inertage préalable de l'échantillon afin d'en éliminer l'air (et donc les traces d'azote et d'oxygène). Une masse d'environ 10 mg de bio-huile est pesée dans une capsule d'étain, qui est ensuite inertée par circulation d'hélium avant d'être scellée. Les capsules sont alors introduites dans le passeur pour réaliser les analyses. En mode O, la même procédure est appliquée, mais les capsules d'étain sont remplacées par des capsules d'argent.

3.7. Mesure du pouvoir calorifique de la bio-huile et du char par bombe calorimétrique

3.7.1. Présentation de l'appareil et du principe de la mesure

L'appareil utilisé pour mesurer le pouvoir calorifique supérieur (exprimé en $MJ\ kg^{-1}$) des produits de liquéfaction hydrothermale est une bombe calorimétrique Parr Instruments 6200. Le principe de la mesure repose sur la combustion complète et rapide de l'échantillon, en excès d'oxygène : la mesure de la chaleur dégagée par la combustion permet de remonter au pouvoir calorifique de l'échantillon analysé. L'appareil se compose de deux enceintes principales. La première enceinte est celle de la bombe en elle-même. Elle est constituée d'un autoclave en inox résistant aux hautes pressions, muni d'un porte-creuset accueillant l'échantillon. Un fil métallique assurant la mise à feu de l'échantillon vient se fixer sur les bras de ce porte-creuset. Deux électrodes venant se loger sur la partie supérieure de la bombe permettent de déclencher la mise à feu. La seconde enceinte est celle de l'environnement direct de la bombe. Elle est constituée d'un seau contenant de l'eau, dans laquelle sont immergés un agitateur et un thermomètre, afin de mesurer l'augmentation de température et d'en déduire la

chaleur dégagée par la combustion. L'appareil est également muni d'une ligne de remplissage de la bombe en oxygène, ainsi que d'une interface de contrôle et de visualisation de données.

3.7.2. Procédure d'analyse

Préalablement à la mesure du pouvoir calorifique de nos échantillons, une vérification de l'étalonnage est nécessaire. Cette vérification est réalisée en mesurant le pouvoir calorifique d'une pastille d'acide benzoïque (PCS = 26,454 MJ kg⁻¹). Pour mesurer le pouvoir calorifique du char ou de la bio-huile, une prise d'essai d'environ 0,5 g est déposée dans le creuset métallique : la masse de la prise d'essai est à adapter au pouvoir calorifique de l'échantillon, de telle sorte que l'énergie totale dégagée par la combustion ne dépasse pas 8000 calories (33 kJ). Le creuset contenant l'échantillon est ensuite introduit dans la bombe. Un fil métallique conducteur en nickel est fixé sur la partie supérieure de la bombe et en contact avec l'échantillon. La bombe est alors fermée puis pressurisée à 3 MPa de dioxygène. Elle est ensuite introduite dans le seau d'eau, puis reliée aux électrodes permettant la mise à feu. A la fin de la combustion, l'appareil affiche la valeur du pouvoir calorifique mesuré en MJ kg⁻¹.

3.8. Mesure de la volatilité des bio-huiles par thermogravimétrie

Le comportement à l'évaporation des bio-huiles de liquéfaction hydrothermale a été étudié par analyse thermogravimétrique (ATG). Cette méthode est intéressante car elle permet d'obtenir de nombreuses informations sur le comportement thermique des bio-huiles, tout en minimisant les prises d'essai. Largement utilisée dans le cadre de l'étude du comportement thermique des biomasses, l'ATG a été utilisée dans ce travail afin d'estimer les différentes fractions massiques composant la bio-huile en fonction de leur point d'ébullition, la fraction de bio-huile analysée par GC-MS et le carbone résiduel après évaporation.

3.8.1. Présentation de l'appareil

L'analyse thermogravimétrique des bio-huiles de liquéfaction hydrothermale a été réalisée sur un appareil Setsys Evolution de marque Setaram. Celui-ci est composé d'une microbalance, d'un four et d'un système de suspension du creuset en platine contenant l'échantillon à analyser. Les données de l'essai sont enregistrées via le logiciel de supervision de l'appareil. La circulation d'argon et d'hélium permettent de protéger les éléments sensibles de l'appareil des hautes températures (température maximale admissible : 1200 °C). L'appareil est également doté d'un circuit de circulation d'eau permettant de thermostatier et de refroidir l'enceinte du four avant et après un essai, ainsi que d'un raccordement à un circuit de gaz permettant de réaliser des expériences sous diverses atmosphères (air, azote, vapeur d'eau).

3.8.2. Procédure d'analyse

Un échantillon de bio-huile d'une masse d'environ 6 mg est déposé dans un creuset en platine, positionné dans le four de l'appareil. L'échantillon est alors chauffé selon le programme de température du four présenté en Figure 2-12. La première phase de chauffe a lieu en atmosphère d'azote N₂ (Débit : 50 mL min⁻¹), le palier de température est un palier de combustion du carbone résiduel sous air (Débit : 50 mL min⁻¹).

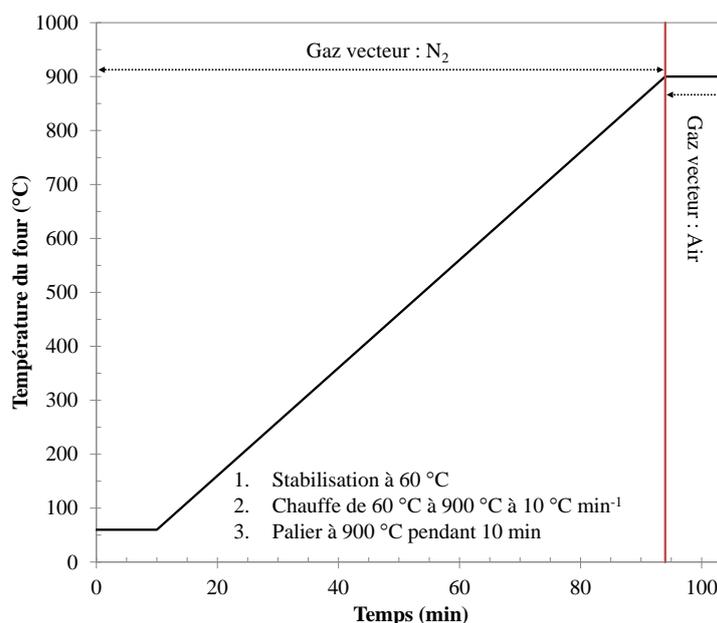


Figure 2-12. Programme de température pour l'analyse thermogravimétrique des bio-huiles de liquéfaction hydrothermale

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée afin d'évaluer la distribution des points d'ébullition de la bio-huile selon la classification proposée par Speight [98] pour les coupes pétrolières (Tableau 2-8).

Tableau 2-8. Désignation des coupes pour l'évaluation de la volatilité des bio-huiles (d'après [98])

Nom de la coupe	Plage de température (°C)
Gaz	< 15
Naphta léger	15,5-149
Naphta moyen	149-232
Gazole	232-343
LVGO (<i>Light Vacuum Gas Oil</i> = Gazole léger sous vide)	343-371
HVGO (<i>Heavy Vacuum Gas Oil</i> = Gazole lourd sous vide)	371-566
Résidu	> 566

Les résultats de perte de masse enregistrée sur le palier de combustion à 900 °C ont été utilisés pour déterminer le résidu Conradson (*CCR pour Conradson Carbon Residue*) [301].

3.9. Autres techniques analytiques

3.9.1. Mesure des taux de cendres de la bio-huile et du char

Les taux de cendres des produits de liquéfaction hydrothermale ont été mesurés par combustion des échantillons, à une température de 550 °C, selon une méthode adaptée de la norme EN 14775. Le programme de température est décrit en Figure 2-13.

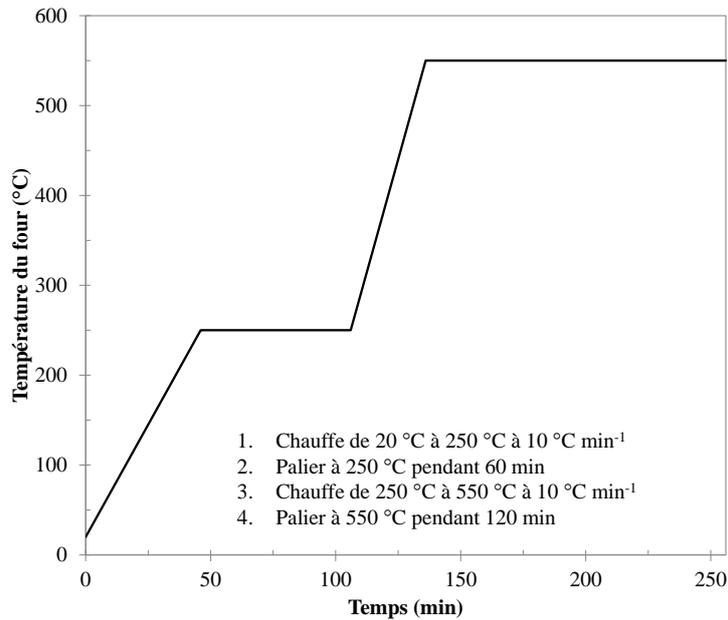


Figure 2-13. Programme de température pour la mesure des taux de cendres des produits de liquéfaction hydrothermale

3.9.2. Mesure de viscosité de la bio-huile

La viscosité dynamique de la bio-huile a été mesurée par un viscosimètre rotatif de marque Sheen, constitué d'une cellule de mesure thermostatée par double-enveloppe, et d'un arbre sur lequel peuvent venir s'adapter plusieurs mobiles cylindriques. Des tableaux fournis par le constructeur permettent d'adapter le choix du mobile en fonction de l'intervalle de viscosité et de la vitesse de rotation de l'arbre. En fonction de la viscosité de l'échantillon à mesurer, un volume d'échantillon compris entre 8 et 11 mL est nécessaire pour réaliser la mesure. La viscosité, exprimée en Pa.s, est déterminée par la mesure du couple nécessaire à la rotation du mobile dans l'échantillon à une certaine vitesse. Le couple mesuré est proportionnel à la contrainte de cisaillement (τ , exprimé en Pa), la vitesse de rotation du mobile étant proportionnelle à la vitesse de cisaillement (γ' , aussi appelé taux de cisaillement, exprimé en s⁻¹). La viscosité du fluide correspond à la dépendance entre contrainte et taux de cisaillement : le fluide est newtonien dans le cas où cette dépendance est linéaire. Le viscosimètre utilisé permet de mesurer la viscosité d'un échantillon à différentes températures et vitesses (taux) de cisaillement, et donc d'en appréhender le comportement rhéologique.

3.9.3. Dosages des indices d'acide et d'iode de la bio-huile

Nous avons cherché à évaluer certaines propriétés de stabilité des bio-huiles de liquéfaction hydrothermale. En particulier, deux propriétés ont été mesurées, inspirées par les normes encadrant les carburants et combustibles issus de la filière biodiesel : l'indice d'acide et l'indice d'iode.

Dosage de l'indice d'acide de la bio-huile

L'indice d'acide d'une huile sert à évaluer le potentiel de corrosion et de formation de dépôts, pouvant par exemple poser des problèmes de stockage. Cette propriété est souvent désignée par son acronyme anglais *TAN*

pour *Total Acid Number*, et correspond à la masse d'hydroxyde de potassium (exprimée en mg de KOH) nécessaire à la neutralisation des fonctions acides contenues dans un gramme d'huile. Afin de mesurer l'indice d'acide des bio-huiles de liquéfaction hydrothermale, nous avons adapté les dispositions de la norme NF EN 14104 qui décrit la procédure de détermination de l'indice d'acide pour les esters méthyliques d'acides gras [302].

La mesure repose sur un titrage volumétrique acido-basique. Un échantillon d'environ 50 mg de bio-huile est dissous dans 20 à 50 mL d'isopropanol préalablement titré par l'hydroxyde de potassium. L'échantillon est alors titré par une solution de KOH à 20 mmol L⁻¹ dans l'isopropanol, en présence d'environ 0,5 mL d'indicateur coloré (phénolphthaléine). Le point équivalent du titrage est repéré par le changement de couleur de la phénolphthaléine : le volume équivalent est alors relevé afin de calculer l'indice d'acide selon l'Équation 2-2.

$$TAN = \frac{M(KOH) \cdot V_{\text{éq}} \cdot c_{KOH}}{m_{\text{Bio-huile}}} \quad \text{Équation 2-2}$$

- TAN : indice d'acide de la bio-huile (mg_{KOH} par g_{Bio-huile})
- M(KOH) : masse molaire de l'hydroxyde potassium (mg mol⁻¹)
- V_{éq} : volume de KOH versé à l'équivalence (L)
- C_{KOH} : concentration de la solution titrante de KOH (mol L⁻¹)
- m_{Bio-huile} : masse de l'échantillon de bio-huile dosé (g)

Dosage de l'indice d'iode de la bio-huile

L'indice d'iode d'une huile est utilisé pour évaluer son degré d'insaturations, lié à la présence d'espèces polyinsaturées (dérivés des acides gras, par exemple). La présence d'insaturations dans les huiles les rend sensibles aux phénomènes d'oxydation et de polymérisation, venant en réduire la qualité lors de leur vieillissement. L'indice d'iode correspond à la masse d'halogène (exprimée en g de diiode I₂) nécessaire pour saturer l'ensemble des insaturations contenues dans 100 g d'huile. Afin de mesurer l'indice d'iode des bio-huiles de liquéfaction hydrothermale, nous avons adapté les dispositions de la norme NF EN 14111 qui décrit la procédure de détermination de l'indice d'iode pour les esters méthyliques d'acides gras [303].

La mesure repose sur un titrage volumétrique en retour par iodométrie (titrage d'oxydo-réduction). Un échantillon d'environ 100 mg de bio-huile est dissous dans 20 mL d'un mélange cyclohexane / acide acétique (50/50 v/v), puis 10 mL de réactif de Wijs (monochlorure d'iode ICl dans l'acide acétique glacial) sont ajoutés. Ce mélange est ensuite placé à l'abri de la lumière pendant une heure. Une solution témoin (sans bio-huile) est préparée de la même manière. La réaction de fixation du réactif de Wijs sur les insaturations de la bio-huile est la suivante (Équation 2-3) :



Après le temps de réaction, 10 mL d'iodure de potassium KI et 100 mL d'eau sont ajoutés au mélange, afin de faire réagir l'excès de réactif de Wijs (Équation 2-4):



Le mélange est ensuite titré par une solution de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ à 0,3 mmol L⁻¹. Le diiode formé réagit alors avec l'ion thiosulfate (Équation 2-5) :



Expérimentalement, le mélange est à la fois diphasique et très sombre, ce qui nécessite une agitation relativement importante et un bon éclairage. La solution de thiosulfate de sodium est versée dans le mélange jusqu'à obtenir un jaunissement de la phase aqueuse. Par la suite, un indicateur coloré (empois d'amidon) est ajouté au mélange : la solution de thiosulfate de sodium est ajoutée au mélange jusqu'au virage de l'empois d'amidon, détectable par l'apparition de la couleur blanche dans la phase aqueuse. Le volume équivalent est alors relevé afin de calculer l'indice d'iode selon l'Équation 2-6. Un dosage de la solution témoin est réalisé dans les mêmes conditions afin de déterminer la quantité d'ICl ayant réellement réagi avec les insaturations de la bio-huile.

$$\text{Indice d'iode} = \frac{12,69 \cdot c_{Na_2S_2O_3,5H_2O} \cdot (V_{Blanc} - V_{\acute{e}q})}{m_{Bio-huile}} \quad \text{Équation 2-6}$$

- Indice d'iode : indice d'iode de la bio-huile (g_{I_2} par $100 g_{Bio-huile}$)
- $c_{Na_2S_2O_3,5H_2O}$: concentration de la solution titrante de $Na_2S_2O_3$ ($mol L^{-1}$)
- V_{Blanc} : volume de $Na_2S_2O_3$ versé à l'équivalence du titrage témoin (L)
- $V_{\acute{e}q}$: volume de $Na_2S_2O_3$ versé à l'équivalence (L)
- $m_{Bio-huile}$: masse de l'échantillon de bio-huile dosé (g)

3.9.4. Mesure de densité de la bio-huile

La densité de la bio-huile a été mesurée par un module de mesure spécifique adapté sur une balance de précision. Il s'agit d'une mesure indirecte de la densité, par immersion d'un échantillon dans l'eau. Un échantillon de bio-huile est d'abord pesé à l'air libre. Il est ensuite immergé dans l'eau et pesé à nouveau. La différence de masse, correspondant à la poussée d'Archimède, permet de calculer la densité de l'échantillon de bio-huile (Équation 2-7) :

$$\rho_{Bio-huile} = \frac{m_1}{\Delta m} \cdot \rho_{eau} \quad \text{Équation 2-7}$$

- $\rho_{Bio-huile}$: densité de la bio-huile ($kg m^{-3}$)
- m_1 : masse de l'échantillon de bio-huile (g)
- Δm : différence de masse générée par l'immersion de l'échantillon de bio-huile dans l'eau (g)
- ρ_{Eau} : densité de l'eau à la température de mesure ($kg m^{-3}$)

4. Exploitation des résultats

Ce paragraphe présente les méthodes de calcul utilisées pour évaluer les rendements des produits de liquéfaction hydrothermale, ainsi que la distribution du carbone (symbolisée par *CR* pour *Carbon Recovery*) et de l'énergie (symbolisée par *ER* pour *Energy Recovery*) entre les phases. Dans le cas des expériences avec ajout d'hydroxyde de sodium, la récupération de sodium en phase aqueuse est aussi calculée. Enfin, la dernière partie de ce paragraphe est consacrée à la présentation du cadre mathématique des plans d'expérience utilisés pour l'étude de la liquéfaction hydrothermale des molécules modèles.

4.1. Calcul des rendements

Les rendements des produits de liquéfaction hydrothermale ont été calculés à partir de la procédure expérimentale décrite en Figure 2-4. Les rendements sont définis comme la masse de produit divisée par la masse initiale de biomasse sèche (ou de composé(s) modèle(s)) initialement introduite dans le réacteur. Les rendements de bio-huile (Y_{BO}) et de char (Y_C) ont été calculés en se basant sur les résultats de l'extraction par l'acétate d'éthyle du résidu organique brut. En particulier, cette extraction par solvant permet de déterminer la proportion d'organiques solubles dans le solvant (*OSS* pour *Organiques Solubles dans le Solvant*), à partir de la masse de char récupérée après évaporation du solvant (Équation 2-8).

$$OSS = 1 - \frac{m_{Char_sec}}{m_{R_extrait}} \quad \text{Équation 2-8}$$

- OSS : proportion d'organiques solubles dans l'acétate d'éthyle ($g\ g^{-1}$)
- m_{Char_sec} : masse de char récupérée après extraction du résidu organique brut par l'acétate d'éthyle (g)
- $m_{R_extrait}$: masse de résidu organique brut utilisée pour l'extraction par solvant (g)

A partir de la valeur de OSS , il est possible de déterminer les rendements de bio-huile et de char (Équation 2-9 et Équation 2-10):

$$Y_{BO} = \frac{m_{BO}}{m_{In}} = \frac{m_R \cdot (OSS - W_R)}{m_{In}} \quad \text{Équation 2-9} \quad Y_C = \frac{m_C}{m_{In}} = \frac{m_R \cdot (1 - OSS)}{m_{In}} \quad \text{Équation 2-10}$$

- Y_{BO} , Y_C : rendement massique en bio-huile et en char, respectivement (% M.S.)
- m_{BO} , m_R , m_C : masse de bio-huile, de résidu organique brut et de char, respectivement (g)
- m_{In} : masse de biomasse sèche ou de composé(s) modèle(s) initiale (g)
- W_R : humidité du résidu organique brut (%)

N.B. : Dans certains essais de conversion hydrothermale des monomères modèles, le résidu organique brut consistait en une unique phase liquide organique ne contenant pas de solide. Dans ce cas, cette phase est considérée comme étant la bio-huile.

La masse de phase gazeuse produite par la réaction peut se déduire des mesures de température et de pression à l'état initial et final, combinées à la composition du gaz analysé par micro-chromatographie. La quantité de matière gazeuse formée par la réaction s'écrit à partir de la loi des gaz parfaits (Équation 2-11) :

$$n_{\text{Gaz_formé}} = n_{\text{Gaz_final}} - n_{\text{Gaz_initial}} = \frac{V_G}{R} \cdot \left(\frac{P_f}{T_f} - \frac{P_i}{T_i} \right) \quad \text{Équation 2-11}$$

- $n_{\text{Gaz_formé}}$: quantité de matière de gaz formé par la réaction (mol)
- $n_{\text{Gaz_final}}$: quantité de matière de gaz à l'état final (mol)
- $n_{\text{Gaz_initial}}$: quantité de matière de gaz à l'état initial (mol)
- V_G : volume de ciel gazeux dans le réacteur (m^3)
- R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
- P_f, P_i : pression mesurée à l'état final et à l'état initial, respectivement (Pa)
- T_f, T_i : température mesurée à l'état final et à l'état initial, respectivement (K)

Afin de calculer la masse de gaz formé par la réaction, la quantité de gaz doit être pondérée par la composition du gaz, analysée par micro-chromatographie (Équation 2-12). On peut alors en déduire le rendement en gaz (Équation 2-13) :

$$m_G = n_{\text{Gaz_formé}} \cdot \sum_i M_i \cdot y_i \quad \text{Équation 2-12} \quad Y_G = \frac{m_G}{m_{\text{In}}} \quad \text{Équation 2-13}$$

- m_G : masse de gaz formé par la réaction (g)
- M_i : masse molaire de l'espèce i (e.g. $\text{CO}_2, \text{CO} \dots$) (g mol^{-1})
- y_i : fraction molaire de l'espèce i en phase gazeuse (-)
- Y_G : rendement massique en gaz (% M.S.)

Dans ce travail, le rendement en matière organique dans la phase aqueuse (Y_A) n'est pas systématiquement reporté, du fait de son caractère incertain. Lorsqu'il est reporté, celui-ci est calculé par différence à 100 % à partir des autres rendements mesurés (Équation 2-14).

$$Y_A = 100\% - Y_{\text{BO}} - Y_C - Y_G \quad \text{Équation 2-14}$$

Lorsqu'il est reporté, le rendement en matière organique dans la phase aqueuse doit être principalement considéré comme indicatif. En effet, un simple séchage pour estimer la teneur en matière sèche de la phase aqueuse serait probablement très imprécis car celle-ci contient de nombreux composés volatils. De plus, l'eau est très probablement partie prenante de l'ensemble des réactions ayant lieu au cours de la liquéfaction hydrothermale : le bilan sur la matière organique ne boucle donc pas nécessairement à 100%, du fait de réactions d'hydratation et de déshydratation.

4.2. Calcul de la distribution du carbone entre les phases

4.2.1. Sans recyclage de la phase aqueuse

La distribution du carbone, symbolisée par CR pour le terme Anglais *Carbon Recovery*, se définit comme le rapport massique du carbone contenu dans un produit (par exemple, la bio-huile) et du carbone initialement contenu dans la biomasse. Pour la bio-huile et le char, cette grandeur s'exprime selon l'Équation 2-15 et l'Équation 2-16 :

$$CR_{BO} = \frac{C_{BO} \cdot m_{BO}}{C_{In} \cdot m_{In}} \quad \text{Équation 2-15} \quad CR_C = \frac{C_C \cdot m_C}{C_{In} \cdot m_{In}} \quad \text{Équation 2-16}$$

- CR_{BO} : proportion de carbone initial distribuée dans la bio-huile (% C_{in})
- C_{BO} : teneur massique en carbone dans la bio-huile (%)
- m_{BO} : masse de bio-huile (g)
- C_{In} : teneur massique en carbone dans la biomasse sèche ou le(s) composé(s) modèle(s) (%)
- m_{In} : masse de biomasse sèche ou de composé(s) modèle(s) initiale (g)
- CR_C : proportion de carbone initial distribuée dans le char (% C_{in})
- m_C : masse de char (g)

La teneur en carbone dans la phase gazeuse se calcule à partir de la composition obtenue par micro-chromatographie (Équation 2-17), ce qui permet de calculer ensuite la proportion de carbone initial distribuée vers la phase gazeuse (Équation 2-18) :

$$m(C)_G = n_{Gaz_formé} \cdot M(C) \cdot \sum_i N_{C_i} \cdot y_i \quad \text{Équation 2-17} \quad CR_G = \frac{m(C)_G}{C_{In} \cdot m_{In}} \quad \text{Équation 2-18}$$

- $m(C)_G$: masse de carbone dans la phase gazeuse (g)
- $M(C)$: masse molaire du carbone ($g \text{ mol}^{-1}$)
- N_{C_i} : nombre d'atomes de carbone dans l'espèce i (e.g. CO_2 , CO ...)
- y_i : fraction molaire de l'espèce i en phase gazeuse (-)
- CR_G : proportion de carbone initial distribuée dans la phase gazeuse (% C_{in})

Enfin, la proportion de carbone initial distribuée dans la phase aqueuse est calculée à partir des analyses de la concentration en carbone, selon l'Équation 2-19 :

$$CR_A = \frac{V_A \cdot CT_A}{C_{In} \cdot m_{In}} \quad \text{Équation 2-19}$$

- CR_A : proportion de carbone initial distribuée dans la phase aqueuse (% C_{in})
- V_A : volume de la phase aqueuse (L)
- CT_A : concentration en carbone total dans la phase aqueuse ($g \text{ L}^{-1}$)

4.2.2. Avec recyclage de la phase aqueuse

Lorsque la phase aqueuse est recyclée en tant que solvant réactionnel, une quantité de carbone supplémentaire est alors introduite dans le réacteur. Il faut donc tenir compte de cette quantité pour calculer la distribution du carbone entre les phases. Les expressions de calcul de la distribution du carbone entre les phases sont alors similaires à précédemment, mais un nouveau terme apparaît au dénominateur. Nous illustrons ce changement par l'exemple de la bio-huile ci-dessous (Équation 2-20), mais les mêmes modifications sont valables pour les quatre phases :

$$CR_{BO} = \frac{C_{BO} \cdot m_{BO}}{C_{In} \cdot m_{In} + CT_{A_recyclag} \cdot V_{A_recyclag}} \quad \text{Équation 2-20}$$

- CR_{BO} : proportion de carbone initial distribuée dans la bio-huile (% C_{in})
- C_{BO} : teneur massique en carbone dans la bio-huile (%)
- m_{BO} : masse de bio-huile (g)
- C_{In} : teneur massique en carbone dans la biomasse sèche ou le(s) composé(s) modèle(s) (%)
- m_{In} : masse de biomasse sèche ou de composé(s) modèle(s) initiale (g)
- $CT_{A_recyclage}$: concentration en carbone total dans la phase aqueuse recyclée ($g \text{ L}^{-1}$)
- $V_{A_recyclage}$: volume de phase aqueuse recyclée (L)

4.3. Calcul de la récupération d'énergie dans la bio-huile

Il peut être intéressant de chercher à quantifier par un indicateur simple la densification énergétique obtenue par liquéfaction hydrothermale de la biomasse. Un indicateur classique est la récupération d'énergie, symbolisé par l'acronyme *ER* pour le terme Anglais *Energy Recovery*. En considérant la bio-huile, cette grandeur s'exprime de la façon suivante (Équation 2-21) :

$$ER_{BO} = \frac{m_{BO} \cdot PCS_{BO}}{m_{In} \cdot PCS_{In}} \quad \text{Équation 2-21}$$

- ER_{BO} : récupération d'énergie dans la bio-huile (%)
- m_{BO} : masse de bio-huile (g)
- PCS_{BO} : pouvoir calorifique supérieur de la bio-huile ($MJ \text{ kg}^{-1}$)
- m_{In} : masse de biomasse sèche ou de composé(s) modèle(s) initiale (g)
- PCS_{In} : pouvoir calorifique supérieur de la biomasse ou de(s) composé(s) modèle(s) ($MJ \text{ kg}^{-1}$)

L'expression ci-dessus ne tient pas compte des apports externes d'énergie, comme l'électricité requise pour chauffer et maintenir le mélange réactionnel aux conditions opératoires. Cette grandeur doit donc être considérée comme un indicateur non absolu de l'efficacité énergétique du procédé.

4.4. Calcul de la récupération de sodium en phase aqueuse

Pour les expériences de liquéfaction hydrothermale en présence d'hydroxyde de sodium, il peut être intéressant de connaître la répartition du sodium dans les produits après réaction. Pour cela, il est possible de calculer la récupération de sodium en phase aqueuse, symbolisé par l'acronyme NaR_A pour le terme Anglais *Sodium Recovery*. Cette grandeur correspond au rapport massique entre le sodium présent en phase aqueuse à l'état final et le sodium initialement introduit dans le réacteur (Équation 2-22) :

$$NaR_A = \frac{Na_A \cdot V_A}{Na_{In} \cdot m_{In} + Na_{NaOH} \cdot m_{NaOH}} \quad \text{Équation 2-22}$$

- NaR_A : transfert massique de sodium en phase aqueuse (% Na_{In})
- Na_A : concentration de sodium en phase aqueuse ($g \text{ L}^{-1}$)
- V_A : volume de phase aqueuse (L)
- Na_{In} : teneur massique en sodium de la biomasse ou de(s) composé(s) modèle(s) (%)
- m_{In} : masse de biomasse sèche ou de composé(s) modèle(s) initiale (g)
- Na_{NaOH} : teneur massique en sodium dans l'hydroxyde de sodium (%)
- m_{NaOH} : masse d'hydroxyde de sodium introduite dans le réacteur (g)

4.5. Présentation de la méthodologie de plans d'expérience de mélange et des outils mathématiques associés

4.5.1. Construction des plans d'expérience

L'objectif de l'étude de la conversion hydrothermale de composés modèles de la biomasse est de pouvoir expliquer les observations faites sur les cas réels. Afin de maximiser les informations en minimisant le nombre d'expériences à réaliser, une méthodologie expérimentale basée sur les plans d'expériences dits « de mélange » a

été mise en œuvre [304–308]. Ce type de méthodologie permet de combiner observations mécanistiques et macroscopiques (ex : rendements), en travaillant sur des mélanges modèles de différentes compositions.

Les plans d'expériences de mélange sont des plans d'expériences particuliers, dans lesquels les facteurs sont les proportions des constituants d'un mélange. Ils ne peuvent pas être traités de la même façon que les autres plans d'expériences à surface de réponse, du fait de la **contrainte fondamentale des mélanges** : la somme des proportions est toujours égale à 100% (Équation 2-23).

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad \text{Équation 2-23}$$

- x_i : proportion du composé modèle i dans le mélange
- q : nombre de composés modèles dans le mélange

Le choix du plan de mélange consiste à choisir l'emplacement des points expérimentaux dans le domaine. En général, trois types de plans de mélanges sont utilisés : en réseaux (*simplex-lattice design*), centrés (*simplex-centroid design*) et centrés augmentés (*augmented simplex-centroid design*). Dans ce travail, deux types de plans ont été utilisés : les plans d'expériences en réseaux et un type particulier de plan centré augmenté, appelé plan de mélange axial.

Un plan de mélange en réseaux comprend les composés purs et les mélanges binaires. Il est aussi appelé plan de Scheffé (4,2). Un plan de mélange axial correspond lui à une distribution plus complexe des points expérimentaux, permettant un balayage homogène du domaine de composition en incluant des mélanges ternaires et quaternaires. Ce type de plan d'expérience est utilisé dans le cas de criblage de compositions [308], et semble donc bien adapté à l'objectif de ce travail.

Six composés modèles ont été utilisés pour construire les plans d'expérience : le glucose, la cellulose microcristalline, l'acide glutamique, le guaiacol, la lignine alkali et l'acide linoléique. Ces composés modèles ont servi à la construction de plans d'expérience de mélange à 4 constituants. Si q est le nombre de constituants du mélange (ici, $q = 4$), alors le plan de mélange en réseaux comprend $2(q+1) = 10$ points expérimentaux, et le plan de mélange axial comprend $3q+1 = 13$ points expérimentaux. Les deux types de plan de mélange mis en œuvre dans le cadre de cette étude sont répertoriés dans le Tableau 2-9, et la Figure 2-14 en propose une représentation géométrique. Dans un souci d'exhaustivité, le plan de mélange axial a été augmenté des mélanges binaires.

Tableau 2-9. Plan de mélange en réseaux et plan de mélange axial pour l'étude de la conversion hydrothermale de quatre monomères modèles

		Compositions (%)				
		x ₁ Glucose	x ₂ Acide glutamique	x ₃ Guaiacol	x ₄ Acide linoléique	
Plan de mélange axial + mélanges binaires	Plan de mélange en réseaux	Composés purs	100,0	0,0	0,0	0,0
			0,0	100,0	0,0	0,0
			0,0	0,0	100,0	0,0
			0,0	0,0	0,0	100,0
	Mélanges binaires	50,0	50,0	0,0	0,0	
		50,0	0,0	50,0	0,0	
		50,0	0,0	0,0	50,0	
		0,0	50,0	50,0	0,0	
		0,0	50,0	0,0	50,0	
		0,0	0,0	50,0	50,0	
	Mélanges ternaires	0,0	33,3	33,3	33,3	
		33,3	0,0	33,3	33,3	
		33,3	33,3	0,0	33,3	
		33,3	33,3	33,3	0,0	
	Point « central » (mélange quaternaire équiproportion)		25,0	25,0	25,0	25,0
	Points « axiaux » (mélanges quaternaires)		62,5	12,5	12,5	12,5
			12,5	62,5	12,5	12,5
			12,5	12,5	62,5	12,5
			12,5	12,5	12,5	62,5

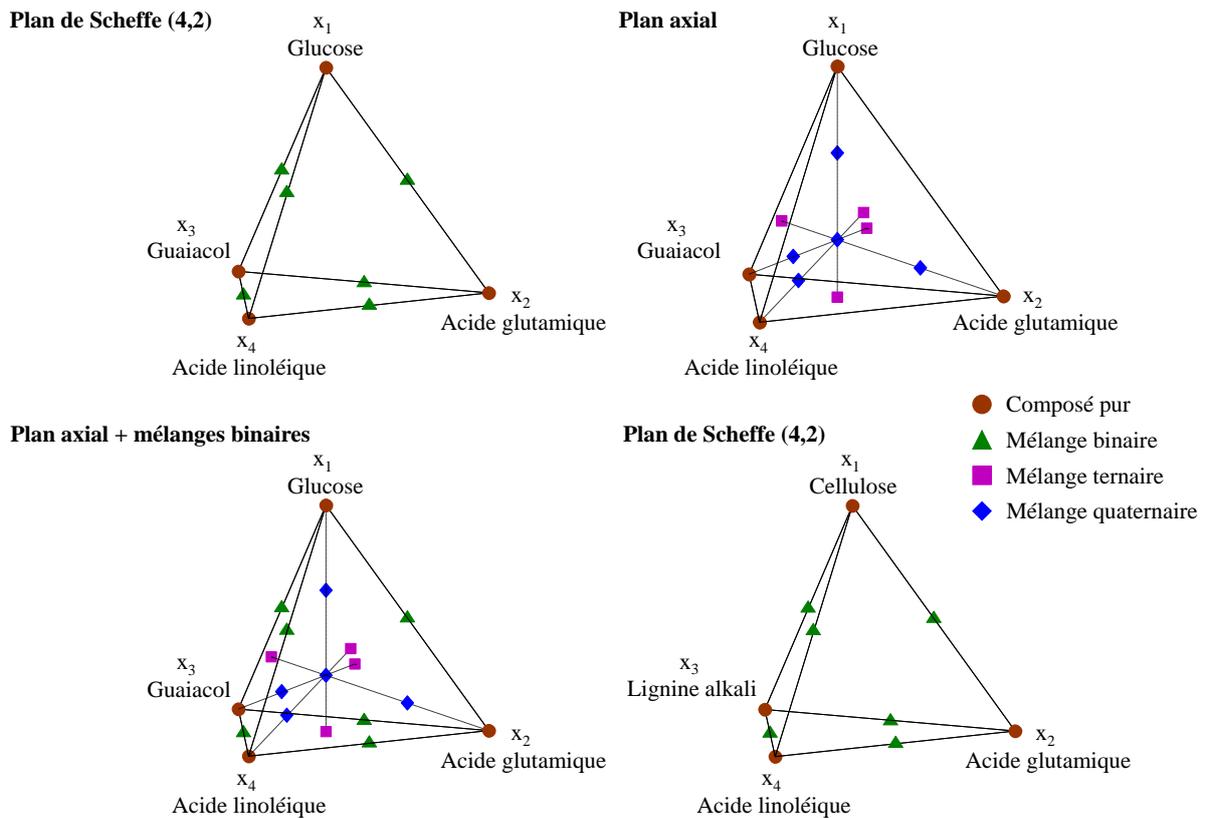


Figure 2-14. Représentations géométriques des plans d'expérience de mélange utilisés dans l'étude

4.5.2. Présentation des modèles polynomiaux utilisés

L'exploitation des résultats obtenus lors de la mise en œuvre des plans de mélange doit permettre d'aboutir à des corrélations de calcul des rendements en fonction de la composition initiale des mélanges. Pour cela, la composition en chaque composé modèle (teneur massique) des mélanges étudiés correspond à une variable de la modélisation. Ces variables sont définies dans le Tableau 2-10.

Tableau 2-10. Définition des variables utilisées pour la modélisation polynomiale des rendements de conversion hydrothermale des résidus agroalimentaires

Composante de la biomasse	Composé modèle	Variable correspondante
Cellulose - Hémicelluloses - Sucres	Glucose	x ₁
	Cellulose	
Protéines	Acide glutamique	x ₂
Lignine	Guaiacol	x ₃
	Lignine alkali	
Lipides	Acide linoléique	x ₄

Les variables ci-dessus entrent dans l'élaboration des corrélations prédictives décrivant les rendements des produits en fonction de la composition initiale de la biomasse, à l'aide d'outils de régression polynomiale. Le choix d'utiliser des modèles polynomiaux est justifié par le fait qu'ils permettent une compréhension simple des contributions de chaque espèce aux résultats globaux. De plus, les quelques études précédentes de la littérature

s'appuient également sur des modèles de type polynomial [56,105,221]. Les résultats de la modélisation pourront donc se positionner par rapport à ces travaux, qui utilisent principalement des lois additives (modèles linéaires d'ordre 1). Dans le cadre de l'étude, deux modèles ont été retenus : un modèle linéaire (ordre 1, Équation 2-24), et un modèle quadratique (ordre 2, Équation 2-25).

$$y = \sum_{i=1}^q b_i x_i \quad \text{Équation 2-24} \quad y = \sum_{i=1}^q b_i x_i + \sum_{i<j}^q b_{ij} x_i x_j \quad \text{Équation 2-25}$$

- y : réponse expérimentale (par exemple, rendement massique en bio-huile)
- q : nombre de composés modèles dans le plan d'expérience de mélange (ici, q = 4)
- b_i : coefficient de contribution linéaire du composé modèle i
- x_i : teneur en composé modèle i dans le mélange
- b_{ij} : coefficient d'interaction binaire entre le composé modèle i et le composé modèle j
- x_j : teneur en composé modèle j dans le mélange

Les modèles ci-dessus se composent de deux types de termes différents. Les premiers sont des termes linéaires, de type $b_i x_i$, correspondant à la contribution directe de chaque espèce à la réponse expérimentale globale. Les seconds sont des termes quadratiques, de type $b_{ij} x_i x_j$, correspondant aux effets d'interaction binaire : ceux-ci sont dits synergiques si b_{ij} est positif, antagonistes si b_{ij} est négatif. Dans ce travail, les modèles polynomiaux de degrés supérieurs ne seront pas considérés. Ainsi, le modèle d'ordre 1 correspond à la contribution linéaire de chaque espèce au résultat expérimental, et le modèle d'ordre 2 introduit des termes d'interaction binaire. Une loi additive est aussi envisagée, comme suggéré par plusieurs travaux de la littérature [56,105,221]. L'expression de cette loi est donnée dans l'Équation 2-26.

$$y = \sum_{i=1}^q Y_i x_i \quad \text{Équation 2-26}$$

- y : réponse expérimentale (ex : rendement massique en bio-huile)
- q : nombre de composés modèles dans le plan d'expérience de mélange (q = 4)
- Y_i : réponse expérimentale du composé modèle i (ex : rendement massique en bio-huile du composé i)
- x_i : teneur en composé modèle i dans le mélange

4.5.3. Calcul des coefficients des modèles et validation statistique

Le calcul des coefficients des modèles polynomiaux s'appuie sur la minimisation des écarts entre les réponses expérimentales (c'est-à-dire les rendements massiques mesurés en bio-huile, char, gaz et phase aqueuse), et les réponses calculées au moyen des modèles correspondants. Pour ce faire, il est nécessaire de définir la matrice X des variables du modèle, la matrice Y des réponses expérimentales mesurées, la matrice Ŷ des réponses calculées par le modèle ainsi que la matrice b des coefficients du modèle. Le Tableau 2-11 résume la définition de ces matrices, qui sont reliées par la relation suivante : $\hat{Y} = b \cdot X$.

Tableau 2-11. Matrices utilisées pour la modélisation polynomiale des rendements de conversion hydrothermale des résidus agroalimentaires

Matrice	Nombre de lignes	Nombre de colonnes
X (matrice des variables du modèle)	n	q (modèle linéaire) 2(q+1) (modèle quadratique)
Y (matrice des réponses expérimentales mesurées)	n	1
\hat{Y} (matrice des réponses calculées par le modèle)		(ou 1 par réponse expérimentale)
b (matrice des coefficients du modèle)	q (modèle linéaire) 2(q+1) (modèle quadratique)	1 (ou 1 par réponse expérimentale)

La minimisation des écarts entre les réponses expérimentales et les résultats calculés par les modèles nécessite de mettre en place une analyse de la variance. Cette analyse statistique se base sur les travaux de Tinsson [307] et Goupy [306] à propos de la construction et l'exploitation de plans d'expériences.

La première étape de l'analyse consiste à calculer les sommes moyennes de carrés pour évaluer les écarts entre modèles et expériences. Trois sommes de carrés sont définies :

- SSR est appelée la somme des carrés des réponses calculées (de l'anglais *sum of square due to the regression*) et représente l'erreur générée par le modèle mathématique choisi (Équation 2-27).
- SSE est la somme des carrés des résidus (de l'anglais *sum of square due to the error*), et combine l'erreur expérimentale et l'inadéquation entre le modèle choisi et le modèle réel (Équation 2-28).
- SST est la somme des carrés des réponses mesurées (de l'anglais *total sum of square*) et correspond à la somme de SSR et de SSE (Équation 2-29).

$$SSR = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad \text{Équation 2-27} \quad SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad \text{Équation 2-28}$$

$$SST = SSR + SSE \quad \text{Équation 2-29}$$

- SSR : somme des carrés des réponses calculées
- n : nombre total d'expériences
- \hat{y}_i : réponse calculée pour l'expérience *i*
- \bar{y} : moyenne des réponses expérimentales
- SSE : somme des carrés des résidus
- y_i : réponse expérimentale mesurée pour l'expérience *i*
- SST : somme des carrés des réponses mesurées

Tinsson [307] précise que la décomposition de l'Équation 2-29 est vraie dès que le modèle inclut un terme constant. C'est le cas des modèles utilisés dans ce travail, dans lesquels les termes constants sont rendus implicites par la contrainte fondamentale des mélanges, comme illustré par l'exemple du modèle linéaire ci-dessous :

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^q b_i x_i \quad \text{Équation 2-30}$$

$$\text{Or : } b_0 = b_0 \cdot 1 \quad \text{Équation 2-31}$$

$$\text{et } 1 = \sum_{i=1}^q x_i \text{ (contrainte fondamentale des mélanges)} \quad \text{Équation 2-32}$$

$$\text{Il est donc possible d'écrire : } b_0 = b_0 \cdot \sum_{i=1}^q x_i, \quad \text{Équation 2-33}$$

et le modèle sous la forme décrite dans l'Équation 2-24.

- y : réponse expérimentale (par exemple, rendement massique en bio-huile)
- b_0 : terme constant du modèle linéaire
- q : nombre de composés modèles dans le plan d'expérience de mélange (ici, $q = 4$)
- b_i : coefficient de contribution linéaire du composé modèle i
- x_i : teneur en composé modèle i dans le mélange
- b_{ij} : coefficient d'interaction binaire entre le composé modèle i et le composé modèle j
- x_j : teneur en composé modèle j dans le mélange

A partir des sommes des carrés, le passage aux tests statistiques du modèle nécessite la définition des sommes moyennes des carrés (Équation 2-34, Équation 2-35). Ces deux valeurs permettent le calcul du coefficient de Fisher F (Équation 2-36) et le calcul du coefficient de corrélation R^2 (Équation 2-37).

$$\text{MSR} = \frac{\text{SSR}}{p-1} \quad \text{Équation 2-34} \quad \text{MSE} = \frac{\text{SSE}}{n-p} \quad \text{Équation 2-35}$$

$$F = \frac{\text{MSR}}{\text{MSE}} \quad \text{Équation 2-36} \quad R^2 = \frac{\text{SSR}}{\text{SST}} = 1 - \frac{\text{SSE}}{\text{SST}} \quad \text{Équation 2-37}$$

- MSR : somme moyenne de carrés des réponses calculées
- p : nombre de coefficients inconnus du modèle
- MSE : somme moyenne des carrés des résidus
- F : coefficient de Fisher
- R^2 : coefficient de corrélation (compris entre 0 et 1)

Le coefficient F de Fisher permet d'évaluer la probabilité que tous les coefficients du modèle soient nuls : plus ce coefficient est grand, plus cette probabilité – notée *valeur p* – est faible. Le coefficient de corrélation R^2 permet de s'assurer du bon ajustement du modèle aux résultats expérimentaux. Ainsi, les coefficients du modèle (contenus dans la matrice b) sont ajustés par l'optimisation du coefficient de corrélation R^2 , ayant pour valeur objectif 1, à partir des relations de sommes de carrés décrites précédemment. Il s'agit d'une optimisation sous contraintes, car les rendements calculés (contenus dans la matrice \hat{Y}) doivent être compris entre 0 et 100 %.

Un autre test statistique d'importance consiste à évaluer la significativité des paramètres du modèle choisi. Pour cela, il est nécessaire de faire appel au test de Student, symbolisé t (Équation 2-38). À l'image du test de Fisher, le test de Student permet de déduire des *valeurs p* correspondant au niveau de confiance du paramètre testé : plus cette valeur est faible, plus le paramètre testé est significatif.

$$t = \frac{b_i \text{ (ou } b_{ij})}{SD_{b_i \text{ (ou } b_{ij})}}$$

Équation 2-38

- t : valeur du test de Student
- b_i (ou b_{ij}) : paramètre testé du modèle
- $SD_{b_i \text{ (ou } b_{ij})}$: écart-type du paramètre testé du modèle

5. Conclusion

Dans cette partie, l'ensemble des dispositifs expérimentaux et des techniques analytiques utilisés a été décrit. La caractérisation des drêches de cassis permettra d'en comprendre la réactivité dans les conditions de la liquéfaction hydrothermale, ainsi que de sélectionner les molécules modèles les plus représentatives. Une fois les expériences de liquéfaction hydrothermale réalisées, le large panel analytique utilisé permettra d'obtenir de nombreuses informations sur les produits : bilans massiques, répartition du carbone entre les phases, pouvoirs calorifiques, ou encore analyse moléculaire des produits de réaction via diverses techniques chromatographiques sont quelques-unes des informations qui permettront d'aboutir à une bonne compréhension des phénomènes mis en jeu au cours de la liquéfaction hydrothermale.

Chapitre 3 : Étude de la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en autoclave batch

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'étude de la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis, choisies comme ressource de référence pour ce travail. Cette étude a été menée en autoclave batch, et se décline en trois axes principaux. Premièrement, une étude paramétrique permet de connaître l'influence de paramètres opératoires considérés comme importants pour la liquéfaction hydrothermale : température, temps de palier, concentration en biomasse, ou encore l'ajout d'une espèce modifiant le pH initial du mélange réactionnel (hydroxyde de sodium NaOH). Le second axe de cette partie du travail a consisté en une caractérisation du principal produit d'intérêt : la bio-huile. Pour cela, plusieurs méthodes analytiques ont été mises en œuvre, offrant de précieuses informations sur la nature physique et chimique de la bio-huile. Ces informations sont importantes pour envisager l'étape de raffinage de la bio-huile (*upgrading*). La comparaison des propriétés de la bio-huile avec les spécifications de carburants commerciaux permet de plus d'envisager les applications potentielles de ce produit. Enfin, l'effet du recyclage de la phase aqueuse, pour remplacer l'eau nécessaire à la dilution de la biomasse, est étudié dans un second temps. En effet, comme discuté au chapitre 1, la gestion efficace de cet effluent aqueux chargé en matière organique est d'importance pour le développement de procédés continus à grande échelle.

N.B. : Sauf contre-indication, l'ensemble des pourcentages rapportés dans ce chapitre sont exprimés en masse.

1. Influence des paramètres opératoires sur la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis

Dans cette partie sont présentés les résultats d'une étude paramétrique, destinée à identifier l'influence de plusieurs paramètres opératoires sur la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis. Ces paramètres sont rappelés dans le Tableau 3-1. Une attention particulière est portée au rendement massique en bio-huile, qui est le produit d'intérêt.

Tableau 3-1. Ensemble des conditions opératoires utilisées pour les expériences de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en autoclaves batch

Températures opératoires	Temps de palier	Concentrations de matière sèche	Ratio NaOH / Matière sèche
290 °C 300 °C 310 °C 335 °C (<i>réacteur Top Industrie</i>)	0 min	5 % 14 % 15 % 29 %	0 % (pH _{in} = 3,1)
	10 min		2 % (pH _{in} = 5,5)
	15 min		3 % (pH _{in} = 7,4)
	30 min		5 % (pH _{in} = 10,8)
	60 min		9 % (pH _{in} = 12,8)
	240 min		

L'étude de la bibliographie détaillée au chapitre 1 est résumée schématiquement dans la Figure 3-1, et sera utilisée afin d'interpréter les résultats de la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis.

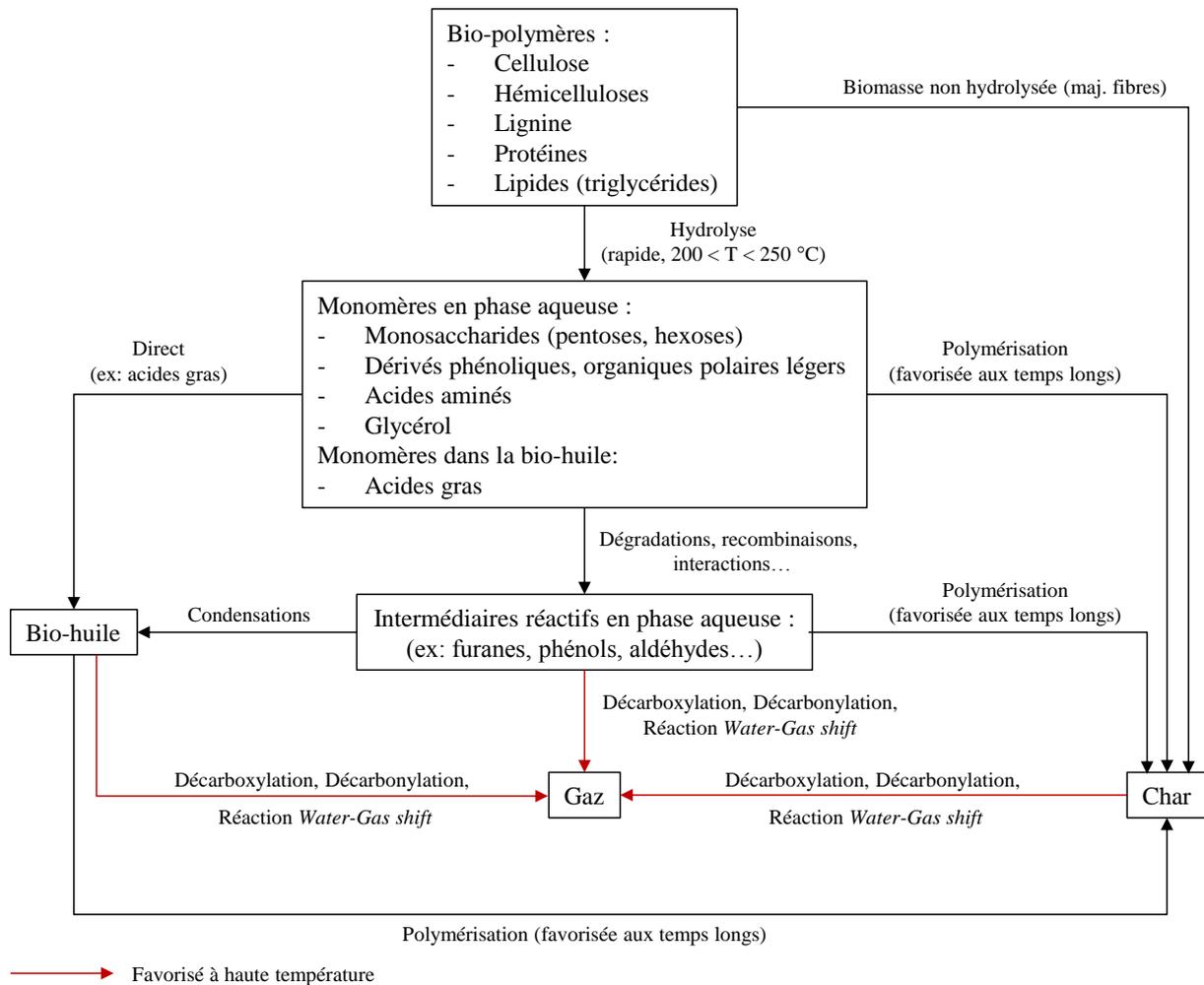


Figure 3-1. Résumé de la réactivité de la biomasse dans les conditions de la liquéfaction hydrothermale

1.1. Influence de la température opératoire

L'influence de la température a été évaluée entre 290 et 335 °C, à un temps de palier de 60 min et une concentration de biomasse sèche égale à 14 %. La Figure 3-2 présente les résultats de ces expériences, en termes de rendements massiques et de distribution du carbone entre les phases. A titre d'information, les bilans sur le carbone ont été calculés entre 103 et 111 % pour cette série d'expériences, ce qui permet de valider la bonne récupération de la matière, et de vérifier la validité des résultats compte tenu de l'erreur expérimentale inhérente à ce type d'études.

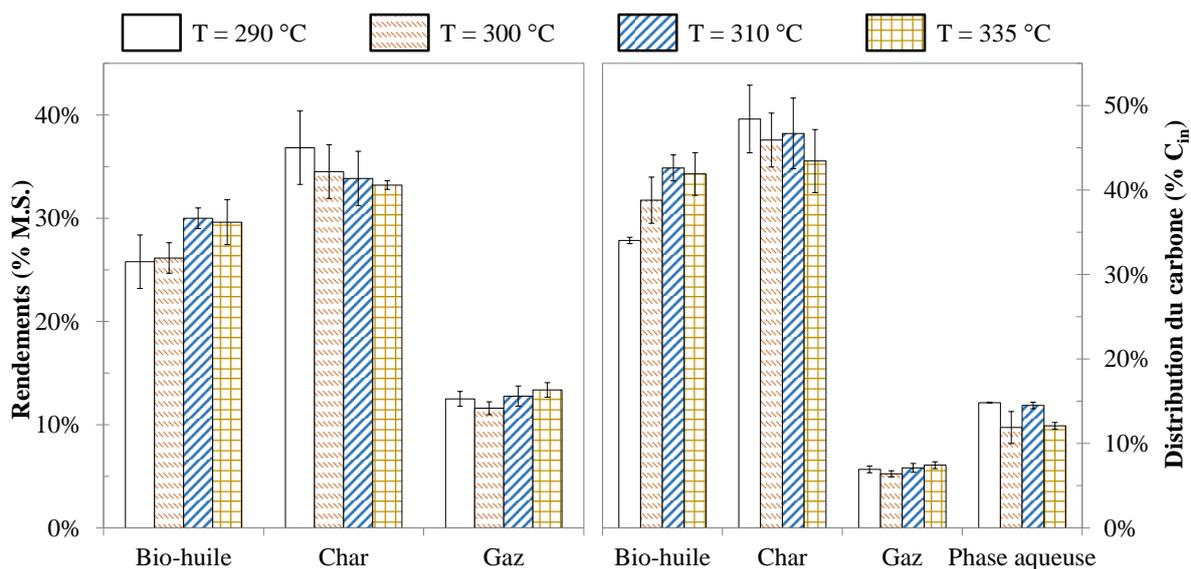


Figure 3-2. Evolution des rendements massiques et de la distribution du carbone dans les produits de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en fonction de la température opératoire (Temps de palier = 60 min, M.S. : matière sèche)

Les résultats présentés en Figure 3-2 montrent que le rendement massique en bio-huile augmente entre 290 et 310 °C, correspondant à une baisse du rendement massique en char. Au contraire, un léger déclin du rendement de bio-huile est observé lorsque la température augmente de 310 °C à 335 °C, tandis que le rendement de char semble se stabiliser et qu'une légère augmentation du rendement massique de gaz est observée. Il semble donc se dégager une température de conversion optimale à 310 °C, permettant une bonne récupération de la bio-huile. Cette observation est en accord avec la littérature, dont les études situent généralement l'optimum de température dans une gamme de 300 à 310 °C [44]. Il est d'ailleurs possible de rapprocher ces observations expérimentales des processus réactionnels ayant lieu au cours de la liquéfaction hydrothermale.

Comme l'illustre la Figure 3-1, l'hydrolyse des biopolymères libère des monomères dans le milieu réactionnel (ex : monosaccharides, acides aminés), dont la réactivité mène à la formation des produits de liquéfaction hydrothermale. La bio-huile et le char sont formés par des réactions de condensation et de polymérisation, tandis que le gaz est formé par des réactions de décarbonylation, décarboxylation et par la réaction de gaz à l'eau (*Water-Gas shift*) [99]. Les réactions de fragmentation menant au gaz sont notamment favorisées par une augmentation de la température opératoire (Figure 3-1).

Comme l'a montré le chapitre 1, l'hydrolyse est initiée à des températures différentes en fonction de la nature des biopolymères : les hémicelluloses, du fait de leur structure amorphe, sont hydrolysées à plus faible température que la cellulose, tandis que la lignine nécessite des températures plus élevées. Or, la caractérisation des drêches de cassis a montré qu'il s'agissait d'une ressource particulièrement fibreuse, avec des proportions importantes de cellulose et de lignine. Il en résulte donc un caractère plus résistant à l'hydrolyse, expliquant partiellement qu'une meilleure conversion en gaz soit entamée au-delà de 310 °C. De même, cette teneur importante en fibres peut expliquer la quantité importante de char produite au cours du processus, comme l'illustre la Figure 3-2. Outre la résistance à l'hydrolyse, la formation de char peut aussi être liée aux réactions de

repolymérisation d'intermédiaires réactifs, favorisées par le mode opératoire d'un réacteur batch à longues phases de chauffe et de refroidissement. Ce point sera développé dans le paragraphe 1.2.

En résumé, un optimum de température autour de 310 °C semble se dégager pour la production de bio-huile par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis, alors que des températures plus élevées mèneraient vraisemblablement à une production de gaz plus importante. Ce résultat illustre la synergie nécessaire entre les conditions sous-critiques maximisant la dissociation de l'eau - et donc les réactions acido-catalysées d'hydrolyse -, et l'effet thermique menant à la rupture de liaisons. En particulier, la température doit être suffisamment importante pour assurer une bonne hydrolyse des fibres les plus résistantes. Bien qu'une température de 310 °C ait été identifiée comme la plus favorable des températures testées pour la production de bio-huile, les autres expériences de l'étude paramétrique ont été réalisées à une température de 300 °C. En effet, cette température garantit une récupération d'huile raisonnable, mais aussi une utilisation plus sûre du dispositif expérimental, en raison d'une pression plus éloignée de la pression maximale admissible par le réacteur.

1.2. Influence du temps de palier de température

Le temps de palier de température correspond à la durée pendant laquelle le réacteur est maintenu à la température de consigne choisie. L'effet du temps de palier a été évalué entre 0 et 240 min, à une température de 300 °C et à une teneur en matière sèche dans le milieu réactionnel de 14 %. Un palier égal à 0 min correspond à un refroidissement immédiat dès que la température de réaction est atteinte : cet essai permet d'évaluer l'effet de la montée en température. Il s'agit d'une information importante pour l'utilisation d'un réacteur batch, dont la période de chauffe est relativement longue. La Figure 3-3 présente un exemple de courbe de température d'un essai de liquéfaction hydrothermale à 300 °C et un temps de palier de 60 min. Les différentes périodes de l'essai y sont représentées.

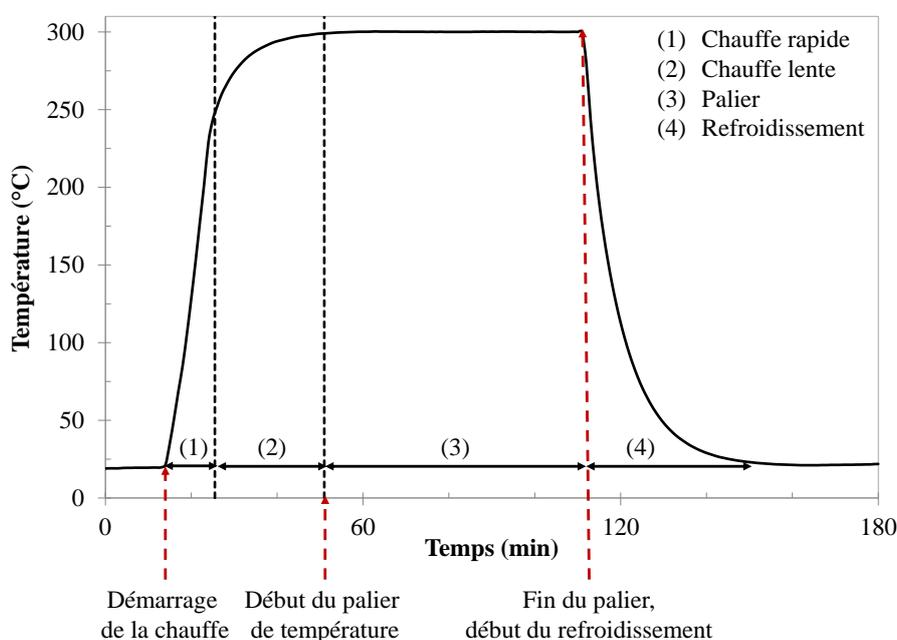


Figure 3-3. Profil de température au cours d'un essai de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis (Température = 300 °C, Temps de palier = 60 min)

Deux phases distinctes peuvent être identifiées dans la figure ci-dessus. La première phase peut être qualifiée de chauffe rapide, phase au cours de laquelle la température à l'intérieur de l'autoclave augmente de la température ambiante à une température de 250 °C en 10 à 15 min, soit une vitesse de chauffe de l'ordre de 20 à 30 °C min⁻¹. La seconde phase est une phase de chauffe lente pendant laquelle la température au sein du réacteur augmente progressivement pour atteindre la température de consigne : au cours de cette phase, la vitesse de chauffe diminue graduellement, jusqu'à l'atteinte du palier de température. En conséquence, la biomasse passe la majeure partie de la période de chauffe du réacteur à des températures proches de la température de consigne, ce qui peut initier des réactions.

La Figure 3-4 représente les résultats de l'étude de l'influence du temps de palier, en termes de rendements massiques et de distribution du carbone entre les produits. Pour cette série d'expériences, les bilans sur le carbone ont été calculés entre 101 et 112 %, ce qui permet de valider la bonne récupération de la matière, et de vérifier la validité des résultats compte tenu de l'erreur expérimentale inhérente à ce type d'études.

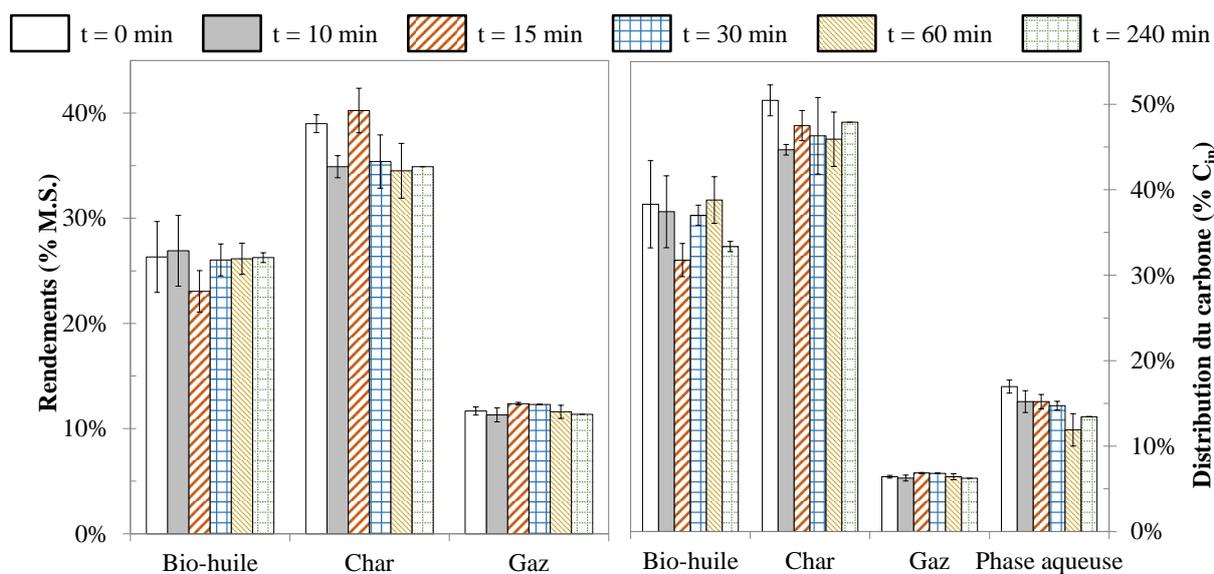


Figure 3-4. Evolution des rendements massiques et de la distribution du carbone dans les produits de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en fonction du temps de palier (Température = 300 °C, M.S. : matière sèche)

Les résultats présentés en Figure 3-4 ne montrent aucune influence significative du temps de palier sur les résultats de la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis. En effet, la seule variation notable concerne le temps de palier de 15 min, mais celui-ci semble en désaccord avec la tendance générale suivie par les autres points de l'étude. Cette observation suggère que la majorité des réactions ont eu lieu dans les premiers instants des expériences, probablement au cours de la phase de chauffe lente décrite précédemment. En effet, l'hydrolyse des biopolymères a lieu dans des intervalles de temps de l'ordre de la minute [102], et il est donc probable qu'il en aille de même pour la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis.

Ainsi, l'absence d'effet significatif du temps de palier sur les résultats semble pouvoir s'expliquer par le long temps de chauffe du réacteur batch utilisé, induisant une amorce des réactions. De plus, le temps de chauffe long peut être défavorable au rendement de bio-huile, au profit d'un rendement supérieur de char (35-40%). Ce char peut avoir une origine native, liée à une mauvaise hydrolyse des fibres (notamment la lignine) comme discuté au

paragraphe précédent, mais il peut aussi être formé par repolymérisation d'intermédiaires réactifs, favorisée par des temps de chauffe longs [73]. Ici, il se dégage un des inconvénients d'utiliser un réacteur batch à temps de chauffe long. Des études en pilote continu à temps de chauffe court devraient réduire le rendement de char, au profit d'un meilleur rendement en bio-huile [309]. De plus, la rapidité des réactions en conditions hydrothermales représente un avantage de conception des unités : à faible temps de conversion correspond un plus faible volume de réacteur, et donc un gain sur l'investissement.

1.3. Influence de la concentration de biomasse

La siccité des mélanges en entrée de réacteur est un des paramètres fondamentaux de la liquéfaction hydrothermale, car elle a une influence directe sur les aspects énergétiques et économiques du procédé. Des teneurs massiques en matière sèche de l'ordre de 15 % sont aujourd'hui atteignables dans les installations pilotes de liquéfaction hydrothermale en continu [276]. Des méthodes de prétraitement de la biomasse lignocellulosique seraient cependant susceptibles d'améliorer ce ratio à environ 20 % [277]. Des teneurs massiques en matière sèche de l'ordre de 15-20 % sont, de plus, généralement indiquées pour assurer une viabilité économique au procédé [294]. La quantité d'eau dans le mélange réactionnel est une variable particulièrement importante, du fait du caractère réactif et catalytique de l'eau dans les conditions sous-critiques. C'est de plus le solvant de réaction, assurant une certaine homogénéité dans le milieu.

L'influence de la concentration de biomasse sèche a été étudiée à une température de 300 °C et un temps de palier de 60 min. Trois concentrations ont été utilisées, exprimées en teneurs massiques de biomasse sèche dans le mélange initial : 5, 14 et 29 %. La Figure 3-5 présente les résultats de cette série d'expériences, pour laquelle les bilans sur le carbone ont été calculés entre 91 % et 109 %.

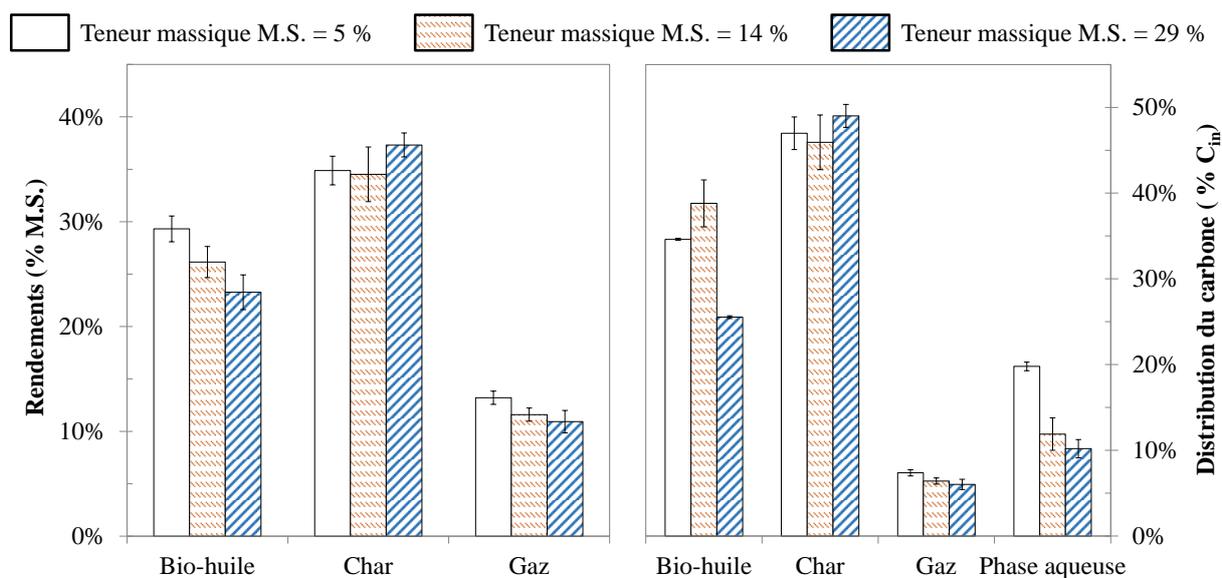


Figure 3-5. Evolution des rendements massiques et de la distribution du carbone dans les produits de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en fonction de la teneur en matière sèche du mélange (Température = 300 °C, Temps de palier = 60 min, M.S. : matière sèche)

Les résultats présentés en Figure 3-5 montrent que le rendement en bio-huile diminue de 29 % à 24 % quand la fraction massique de biomasse sèche dans le mélange augmente de 5 à 29 %. Le rendement de char augmente dans le même temps de 35 % à 37 %. Les tendances observées ici sont en accord avec la littérature, où l'on retrouve une tendance à la diminution du rendement de bio-huile avec l'augmentation de la concentration en biomasse [64,310]. Plusieurs phénomènes concomitants peuvent venir expliquer cette observation.

Premièrement, lorsque la concentration de biomasse est élevée, la concentration d'intermédiaires réactifs dans le milieu réactionnel est alors de la même façon plus élevée. Ceci peut avoir pour effet d'augmenter les probabilités de recombinaison de ces intermédiaires pour former du char.

Ensuite, l'équilibre liquide-vapeur influence la disponibilité de l'eau à l'état liquide dans le réacteur. Dans le Tableau 3-2, nous présentons un exemple de calcul d'équilibre liquide-vapeur afin d'estimer la fraction d'eau se trouvant à l'état de vapeur dans les conditions opératoires. Pour réaliser ce calcul, nous avons considéré le cas simplifié d'un mélange binaire Eau-Azote aux conditions atteintes sur le palier de température ($T = 300\text{ °C}$, $P = 9,7\text{ MPa}$). Le calculateur thermodynamique du logiciel ProSimPlus3 a été utilisé pour ces calculs estimatifs (modèle : SRK-MHV2-UNIFAC). La proportion d'eau initiale se trouvant dans la phase vapeur à l'équilibre s'écrit de la façon suivante :

$$W_{\text{vap}}^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{W_{\text{vap}} \cdot y_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{N}_2+\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Équation 3-1}$$

- $W_{\text{vap}}^{\text{H}_2\text{O}}$: Proportion d'eau initiale se trouvant dans la phase vapeur à l'équilibre (%)
- W_{vap} : Taux de vaporisation à l'équilibre (%)
- $y_{\text{H}_2\text{O}}$: Fraction massique de l'eau dans la phase vapeur à l'équilibre (-)
- $m_{\text{N}_2+\text{H}_2\text{O}}$: Masse totale du mélange binaire Eau-Azote (g)
- $m_{\text{H}_2\text{O}}$: Masse initiale d'eau dans le mélange binaire Eau-Azote (g)

Tableau 3-2. Proportion d'eau initiale se trouvant dans la phase vapeur à l'équilibre (cas d'un mélange binaire Eau-Azote à $T = 300\text{ °C}$ et $P = 9,7\text{ MPa}$) et évolution de la concentration de matière sèche en phase liquide à l'équilibre

	Fraction massique de biomasse sèche dans le mélange initial (%)		
	5	14	29
$m_{\text{N}_2+\text{H}_2\text{O}}$ (g)	234,1	211,0	176,0
$m_{\text{H}_2\text{O}}$ (g)	229,0	205,8	171,2
W_{vap} (%)	10,0	12,3	14,7
$y_{\text{H}_2\text{O}}$	0,88		
$W_{\text{vap}}^{\text{H}_2\text{O}}$ (%)	9,0	11,1	13,2
Concentration de biomasse en phase liquide à l'équilibre (%)	5,6	18,9	46,8

Le Tableau 3-2 montre que la proportion d'eau se trouvant en phase vapeur augmente lorsque la concentration en biomasse augmente, passant de 9,0 à 13,2 %. Moins d'eau liquide est donc disponible lorsque la concentration en matière sèche augmente. Ceci correspond à une forte augmentation de la concentration de

matière sèche dans la phase liquide à la température opératoire. Bien que la majorité de l'eau reste sous forme liquide aux conditions opératoires, la proportion de molécules d'eau liquide disponibles par molécule de biomasse est plus faible dans les cas les plus concentrés en biomasse. Au contraire dans les cas plus dilués, la disponibilité des molécules d'eau permet d'assurer une meilleure homogénéité du milieu, et la dégradation de la biomasse en phase liquide. Ce phénomène peut expliquer en partie la formation plus importante de bio-huile aux concentrations faibles de biomasse.

L'augmentation de la concentration en matière sèche peut aussi être responsable d'un contact réduit entre la biomasse et l'eau. Quand la concentration de biomasse augmente de 5 à 29 %, il est estimé que le rapport volumique entre la biomasse sèche et l'eau augmente de 8 à 42 %, modifiant ainsi le transfert de matière. À de fortes concentrations de biomasse, des mécanismes réactionnels différents peuvent alors être favorisés : les interactions entre la biomasse et l'eau liquide étant réduites dans ces conditions, la réactivité de la biomasse et de ses intermédiaires de dégradation en phase vapeur peut être plus importante. Dans cette série d'expériences, les bilans massiques bouclent moins bien : 99 % dans le cas le plus dilué et 96 % dans le cas le plus concentré. Ceci indique qu'une proportion plus importante de matière n'est pas récupérée dans le cas des fortes concentrations. D'autres produits, non mesurés, peuvent être formés dans ce cas. En particulier, la formation de certaines molécules organiques en phase gazeuse peut être favorisée, comme rapportée par Madsen *et al.* [311]. Bien que la phase gazeuse soit majoritairement formée de CO₂ accompagné de faibles quantités de CO, H₂ et d'hydrocarbures légers, ces auteurs ont observé que des espèces organiques telles que les thiols, des oléfines et des composés aromatiques pouvaient constituer jusqu'à près de 4 % du gaz formé. Cependant, le manque d'équipement adapté à la détection de telles espèces ne nous a pas permis de vérifier cette hypothèse.

En résumé, cette partie a mis en évidence une diminution du rendement en bio-huile avec l'augmentation de la concentration de biomasse, qui peut s'expliquer par plusieurs facteurs concomitants. Aux plus fortes concentrations de biomasse, la présence d'intermédiaires réactifs en fortes concentrations peut favoriser les formations de repolymérisation menant au char. De plus, l'eau sous forme liquide est moins disponible dans le réacteur, ce qui impacte à la fois l'homogénéité du milieu et la dégradation de biomasse en phase liquide.

Dans la perspective d'un développement du procédé en continu, l'augmentation du rendement de bio-huile dans les cas dilués semble être favorable à un pompage à haute pression des suspensions de biomasse sans causer de problèmes de bouchage. Cependant, utiliser une suspension diluée de biomasse peut augmenter la consommation énergétique pour la chauffe : un surplus d'énergie de 34 % est estimé nécessaire pour chauffer l'eau de la suspension de 20 °C à 300 °C dans le cas le plus dilué (5 %), comparé au cas le plus concentré (29 %). Utiliser des suspensions concentrées en biomasse permet de réduire la consommation énergétique pour la chauffe, de réduire la taille des installations et les besoins en post-traitement des effluents aqueux, menant mécaniquement à une réduction des investissements. Ici, il est donc nécessaire de trouver un compromis entre un bon rendement en bio-huile (favorisé dans des conditions diluées) et les préoccupations de développement du procédé qui favorisent plutôt les cas concentrés. D'après les concentrations testées dans cette série d'expériences, la concentration de 14 % semble être un bon compromis, car elle permet un bon rendement de bio-huile et est proche des concentrations technologiquement atteignables [276]. Cependant, la concentration de matière sèche optimale devrait être identifiée à l'aide d'une étude complète des coûts du procédé, incluant une intégration énergétique des flux sortants et entrants.

1.4. Influence de l'ajout d'un additif : l'hydroxyde de sodium NaOH

1.4.1. Evolutions des rendements et de la distribution du carbone

L'influence de l'addition d'hydroxyde de sodium (NaOH), dans le but de modifier l'acidité du milieu réactionnel, a été évaluée à une température de réaction de 300 °C, un temps de palier fixé à 60 min et une concentration de biomasse sèche de 14 % dans le mélange. Le pH initial du mélange a été varié entre 3,1 (pH sans ajout de NaOH) et 12,8 (soit un rapport massique entre le NaOH et la matière sèche égale à 9 %). La Figure 3-6 présente les résultats de cette série d'expériences, pour laquelle les bilans sur le carbone ont été calculés entre 99 % et 111 %.

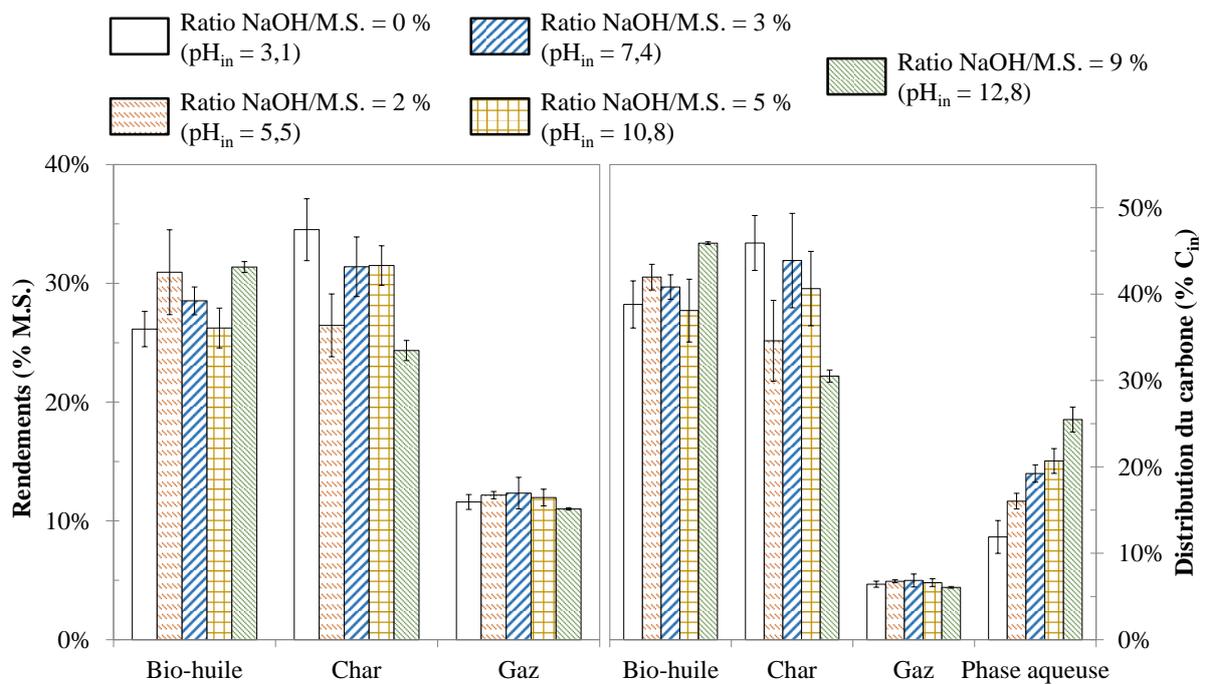


Figure 3-6. Evolution des rendements massiques et de la distribution du carbone dans les produits de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en fonction du rapport massique NaOH / Matière sèche et du pH initial du mélange (Température = 300 °C, Temps de palier = 60 min, M.S. : matière sèche)

Les résultats présentés en Figure 3-6 montrent que l'utilisation d'hydroxyde de sodium permet de réduire le rendement de char, au profit d'une plus grande solubilisation de la matière organique en phase aqueuse. Bien qu'il soit peu aisé de dégager une tendance au travers des points intermédiaires, la comparaison des deux points extrêmes (0 et 9 %) donne des informations quant à l'effet de l'utilisation de l'hydroxyde de sodium. Ainsi, le rendement de char diminue de 35 % (cas sans NaOH) à 24 % (rapport massique NaOH / Matière sèche = 9 %). Dans le même temps, la distribution du carbone en phase aqueuse augmente de 12 à 25 % du carbone initialement contenu dans la biomasse : avec l'augmentation du pH du milieu, une proportion croissante de matière organique est ainsi solubilisée en phase aqueuse.

De même, l'ajout de NaOH dans le milieu permet d'améliorer le rendement de bio-huile, qui augmente de 26 % à 31 % lorsque le rapport massique entre NaOH et la matière sèche augmente de 0 à 9 %. L'utilisation de NaOH résulte en l'obtention d'un résidu organique brut sous la forme d'un goudron très visqueux, sur lequel il

est difficile de réaliser l'extraction par solvant. Ceci peut expliquer la variabilité des points intermédiaires (2, 3 et 5 %), et l'apparent désaccord du point à un pH initial de 5,5 en comparaison de la tendance des autres points expérimentaux. En résumé, l'utilisation de NaOH impacte la distribution entre la bio-huile et le char, mais augmente aussi la récupération de matière organique en phase aqueuse.

Les résultats expérimentaux sont cohérents avec la littérature [46,108,312], et permettent de relier la diminution de la formation de char aux effets positifs de l'hydroxyde de sodium sur la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis. Les ions hydroxyde permettent tout d'abord de neutraliser les intermédiaires de polymérisation participant à la formation de char. C'est par exemple le cas des acides carboxyliques, qui contribuent à l'augmentation de la quantité de char par estérification des groupements hydroxyles présents à la surface de celui-ci [107]. Par réaction avec les ions hydroxyde, les acides carboxyliques sont neutralisés et restent en phase aqueuse sous la forme d'ions carboxylates (Équation 3-2). Ceci est notamment mis en évidence par la diminution du pH de la phase aqueuse après la liquéfaction (Figure 3-7). Les acides carboxyliques ne peuvent donc pas participer à des réactions de condensation menant à la formation de char [107,313].

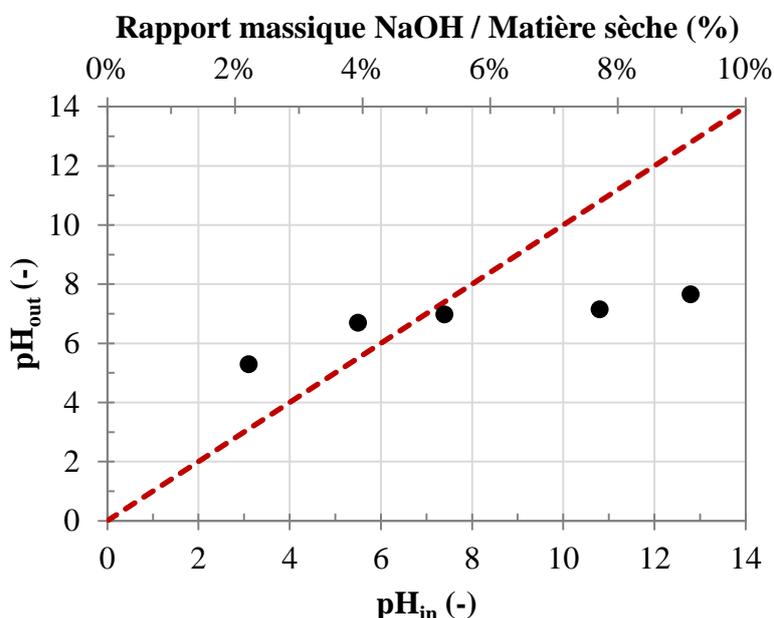
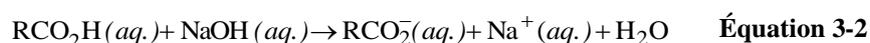


Figure 3-7. Comparaison des pH initiaux (pH_{in}) et finaux (pH_{out}) des phases aqueuses en fonction du rapport massique NaOH / Matière sèche

L'ajout de NaOH dans le milieu a une influence notable sur les mécanismes réactionnels de dégradation de la biomasse. En particulier, l'hydroxyde de sodium favorise l'hydrolyse basique des fibres contenues dans les drêches de cassis. Comme décrit dans le chapitre 2, les drêches de cassis se composent majoritairement de fibres, en particulier de cellulose et de lignine. La liquéfaction hydrothermale des polymères cellulosiques génère des produits de dégradation des sucres, par exemple des dérivés furaniques, des aldéhydes, cétones ou encore des acides carboxyliques [136,137]. Cependant, des conditions acides favorisent les réactions de déshydratation

directe des sucres, formant des dérivés furaniques (5-(hydroxyméthyl)-furfural, furfural...) dont la repolymérisation mène directement au char [46,314], tandis qu'un milieu basique favorise les réactions de fragmentation (ou rétro-aldolisation) des sucres pour former des composés polaires solubles en phase aqueuse tels que les aldéhydes, les cétones et les acides carboxyliques [46,136,137]. Ainsi, l'augmentation du pH par ajout d'hydroxyde de sodium favorise la dégradation des fibres cellulosiques et hémicellulosiques des drêches de cassis vers la formation de composés solubles en phase aqueuse, ce qui peut partiellement expliquer nos observations expérimentales.

L'hydrolyse basique de la lignine est également un moyen efficace d'aboutir à sa dépolymérisation, générant alors principalement des monomères et dimères phénoliques en phase aqueuse [108]. Ainsi, la dépolymérisation de la lignine des drêches de cassis en conditions basiques peut également en expliquer la meilleure dégradation, et l'augmentation de la solubilisation de la matière organique en phase aqueuse. Un indice de cette dégradation de la lignine en milieu basique est donné par l'évolution de la structure des graines de cassis, récupérées dans le char après les expériences. Comme l'illustre la Figure 3-8, la surface des graines devient poreuse lorsqu'elles sont converties en présence de NaOH. Les graines étant riches en lignine, l'utilisation de NaOH permet d'aboutir à une meilleure dégradation de ces structures, favorisant alors la libération de molécules de réserve contenues dans l'endosperme de la graine. Ces molécules de réserve sont par exemple des protéines et des acides gras, important contributeurs à la formation de bio-huile.

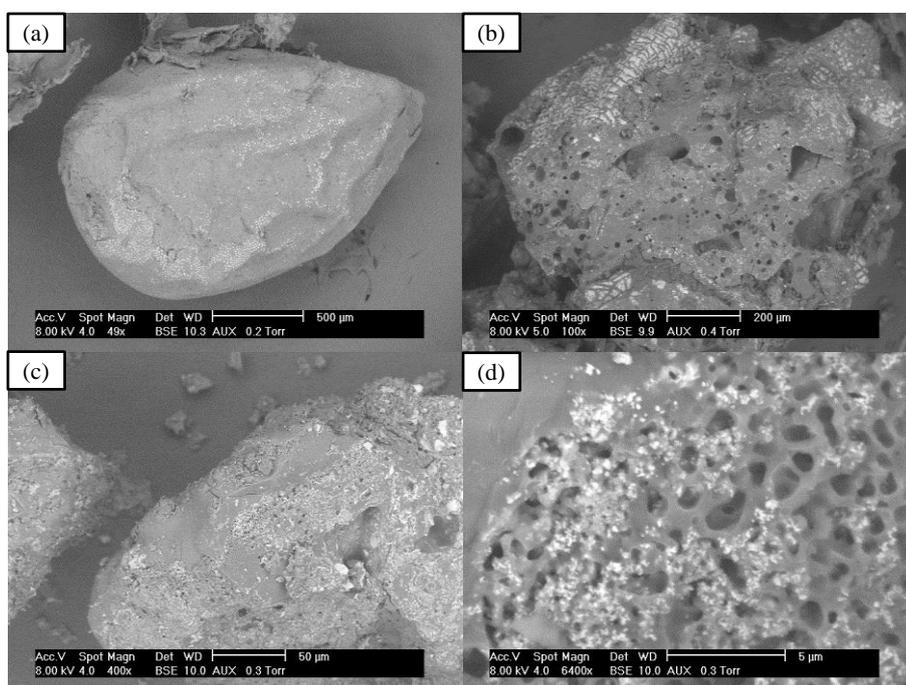
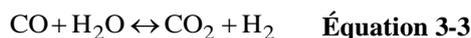


Figure 3-8. Images MEB (a) graine de cassis non convertie, (b) graine de cassis dans le char à $\text{pH}_{\text{in}} = 5,5$ (rapport massique NaOH/Matière sèche = 2 %), (c,d) graine de cassis dans le char à $\text{pH}_{\text{in}} = 12,8$ (rapport massique NaOH / Matière sèche = 9 %)

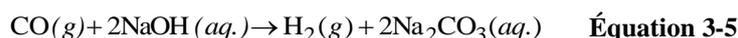
La réduction de la formation de char peut également être reliée au fait que l'ajout de NaOH permet de donner au milieu réactionnel des propriétés plus réductrices qu'en conditions acides. Les sels alcalins comme NaOH ont en effet été identifiés comme favorisant la réaction de *Water-Gas shift* décrite dans l'Équation 3-3 [110].



Les ions hydroxyde OH^- réagissent avec le CO_2 en le solubilisant sous forme de carbonates (Équation 3-4), ce qui se traduit notamment par une augmentation de la concentration en carbone inorganique en phase aqueuse.



Ceci permet de déplacer l'équilibre de la réaction de *Water-Gas shift* dans le sens de la formation de H_2 , grâce à la transformation du CO_2 . Cet effet est traduit dans l'Équation 3-5, qui combine les deux équations précédentes. La présence d'une quantité plus importante de dihydrogène en phase gazeuse permet de fournir aux intermédiaires de polymérisation un agent réducteur, limitant alors les condensations menant à la formation de char.



1.4.2. Distribution du sodium dans les produits

Le paragraphe précédent a montré que l'ajout d'hydroxyde de sodium dans le milieu réactionnel a un effet positif sur la conversion hydrothermale des drêches de cassis. En particulier, les ions hydroxyde OH^- prennent part à des réactions de neutralisation d'intermédiaires de polymérisation et donc à l'inhibition de la formation de char. En se basant sur ces observations, la majorité des ions Na^+ devrait être solubilisée en phase aqueuse (Équation 3-5). Cependant, ajouter de l'hydroxyde de sodium dans le milieu réactionnel peut également mener à l'occurrence de réactions de saponification, et donc diminuer la qualité de la bio-huile par incorporation de sodium. Afin d'évaluer cet éventuel effet, le Tableau 3-3 présente les calculs de la récupération de sodium en phase aqueuse (*sodium recovery* NaR_A), ainsi que les taux de cendres des chars et des bio-huiles. Entre 58 % à $\text{pH}_{\text{in}} = 5,5$ et 72 % à $\text{pH}_{\text{in}} = 12,8$ du sodium initialement introduit dans le réacteur est récupéré en phase aqueuse. De plus, les taux de cendres des bio-huiles sont faibles en comparaison de ceux obtenus pour les chars. Ceci indique que la majorité du sodium non récupéré en phase aqueuse est contenu dans le char. Cependant, l'ajout de NaOH dans le milieu augmente aussi les taux de cendres des bio-huiles et des chars, ce qui témoigne tout de même d'un transfert de sodium vers ces phases. En particulier, l'augmentation du taux de cendres dans la bio-huile en réduit la qualité : la présence d'une quantité non négligeable d'espèces inorganiques dans la bio-huile impacte négativement ses propriétés de combustion. Par exemple, la combustion d'une huile riche en cendres peut aboutir à des problèmes opératoires de dépôt et de corrosion des équipements. Même si le taux de cendres de la bio-huile augmente, il reste tout de même inférieur ou proche du taux de cendres initial des drêches de cassis.

Tableau 3-3. Proportion du sodium initial récupéré en phase aqueuse (NaR_A) et taux de cendres des chars et bio-huiles produits par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en fonction du pH initial du mélange (température = 300 °C, temps de palier = 60 min)

pH _{in} (-)	Rapport massique NaOH / Matière sèche (%)	NaR _A (%)	Taux de cendres de la bio-huile (%)	Taux de cendres du char (%)
3,1	0 %	5 ± 1	< 0,1	7,0 ± 0,3
5,5	2 %	58 ± 12	< 0,1	9,3 ± 0,8
7,4	3 %	73 ± 12	0,2	8,8 ± 0,5
10,8	5 %	76 ± 16	1,0	9,7
12,8	9 %	72 ± 1	5,3	13,1

Dans cette partie, les résultats d'une étude paramétrique de la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis ont été présentés. Ce travail a permis d'identifier des conditions favorables à la production de bio-huile : une température de 310 °C, des temps de palier courts et des conditions diluées. L'effet bénéfique de l'ajout d'hydroxyde de sodium NaOH a aussi été mis en évidence, pour améliorer la conversion de la biomasse et inhiber la formation de char. Cependant, l'utilisation de NaOH peut aussi dégrader la qualité de l'huile en augmentant son taux de cendres. L'augmentation de la proportion de matière organique récupérée en phase aqueuse, en présence de NaOH dans le milieu réactionnel, peut s'avérer intéressant dans le cas où les molécules solubilisées peuvent être valorisées (cas des monomères ou dimères phénoliques, par exemple). Dans le cas contraire, l'augmentation de la charge organique dans l'effluent aqueux serait synonyme de post-traitements plus importants, et donc d'une augmentation des coûts pour le procédé. La gestion de cet effluent aqueux est cruciale pour le développement d'un procédé de liquéfaction hydrothermale, et fait l'objet de la partie 3 de ce chapitre.

2. Caractérisation de la bio-huile

Ce paragraphe présente la caractérisation d'une bio-huile produite par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis à une température de 300 °C, un temps de palier de 60 min et une teneur en matière sèche de 14 % dans le milieu réactionnel. Pour ce cas particulier, la distribution des points d'ébullition a été évaluée par analyse thermogravimétrique de la bio-huile, la composition moléculaire analysée par GC-MS, et un certain nombre de propriétés physico-chimiques ont aussi été mesurées. Les propriétés de la bio-huile sont ensuite comparées aux spécifications de quelques carburants commerciaux, afin de mettre en évidence les besoins de raffinage et les éventuelles applications de ce produit. Cette partie s'appuie sur des travaux publiés à l'occasion d'une étude plus large sur la caractérisation des bio-huiles de liquéfaction hydrothermale [48].

2.1. Evaluation de la volatilité par analyse thermogravimétrique

La Figure 3-9 présente les résultats de l'analyse thermogravimétrique des bio-huiles produites par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis dans les conditions précédemment citées. Deux cas sont considérés : liquéfaction hydrothermale en absence et en présence de NaOH (rapport massique NaOH / Matière sèche = 9 %).

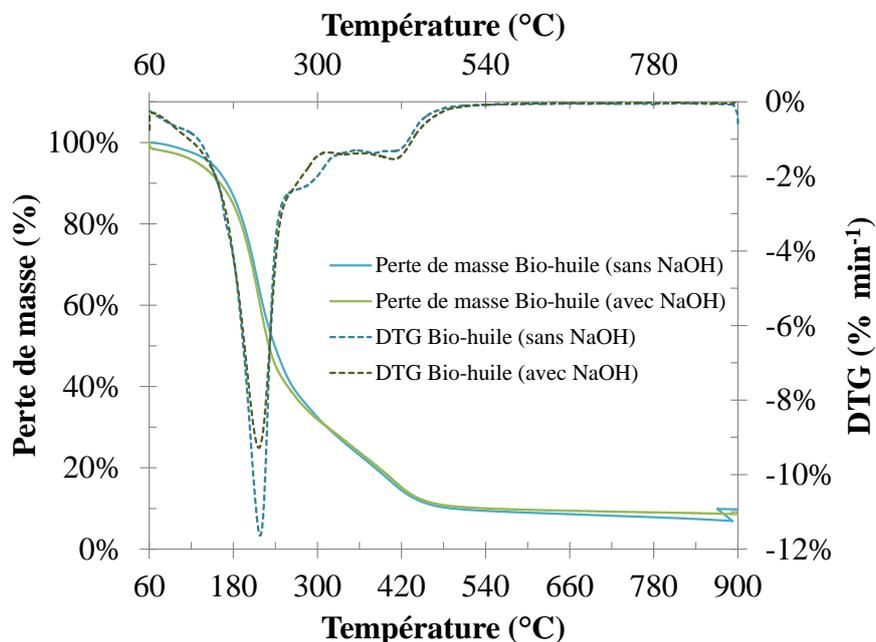


Figure 3-9. Résultats de l'analyse thermogravimétrique des bio-huiles produites par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en absence et présence de NaOH

Du point de vue des pertes de masse, l'évaporation des bio-huiles se caractérise par un comportement relativement similaire dans les deux cas présentés. L'évaporation est maximale à des températures proches de 215 °C, puis celle-ci se poursuit plus lentement. Au-delà de 540 °C, peu de phénomènes ont lieu et la valeur de perte de masse correspond à la proportion non évaporée de la bio-huile. Certaines différences sont tout de même perceptibles en se référant aux courbes de vitesse de perte de masse (DTG). Par exemple, la DTG est plus

importante autour de 215 °C dans le cas de la bio-huile produite en absence de NaOH. Dans le Tableau 3-4, nous présentons les résultats sous la forme de plusieurs coupes pétrolières.

Tableau 3-4. Evaluation de la volatilité des bio-huiles produites par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en absence et présence de NaOH (LVGO : *Light Vacuum Gas Oil*, HVGO : *Heavy Vacuum Gas Oil*)

Coupe	Plage de température (°C)	Bio-huile sans NaOH	Bio-huile avec NaOH
Naphta léger	15,5-149	5 ± 1 %	8 ± 3 %
Naphta moyen	149-232	43 ± 5 %	43 ± 4 %
Gazole	232-343	27 ± 3 %	23 ± 1 %
LVGO	343-371	4 ± 0 %	4 ± 0 %
HVGO	371-566	12 ± 1 %	12 ± 0 %
Résidu	> 566	9 ± 2 %	10 ± 1 %

La distribution des points d'ébullition selon des coupes pétrolières montre encore une fois que l'utilisation de l'hydroxyde de sodium n'a que peu d'influence sur la volatilité des bio-huiles. Le comportement de celles-ci à l'évaporation se caractérise principalement par une fraction de type naphta moyen, à hauteur de 43 %. Globalement les fractions les plus lourdes comptent pour plus de la moitié des bio-huiles (points d'ébullition au-delà de 232 °C). Les fractions les plus légères sont minoritaires car l'évaporation du solvant d'extraction entraîne une perte de composés volatils, observée qualitativement par comparaison de chromatogrammes GC-MS [48]. Les informations fournies par l'analyse thermogravimétrique sont précieuses, car elles permettent de catégoriser les bio-huiles selon des critères issus de la distillation des pétroles bruts. En fonction des fractions, un raffinage de la bio-huile en mélange avec un pétrole brut serait envisageable (*co-processing*). Cependant, l'efficacité de ces étapes de raffinage nécessite aussi une connaissance de la nature chimique de la bio-huile, en particulier du point de vue de la formulation de catalyseurs adaptés. Le paragraphe ci-dessous présente les résultats de l'analyse GC-MS de la bio-huile, donnant accès à la composition moléculaire de sa fraction volatile.

2.2. Composition moléculaire de la bio-huile par analyse GC-MS

La Figure 3-10 présente un chromatogramme obtenu par l'analyse GC-MS de la bio-huile produite par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis à 300 °C, 60 min de temps de palier en absence de NaOH. L'analyse GC-MS de la bio-huile a été réalisée avant évaporation du solvant d'extraction, afin d'éviter la perte des composés les plus volatils. L'analyse de la bio-huile produite en présence de NaOH n'est pas rapportée ici, car sa composition moléculaire est qualitativement peu affectée par l'utilisation d'hydroxyde de sodium [48]. Il est nécessaire de noter que l'analyse GC-MS de la bio-huile ne fournit que des informations partielles sur sa composition. En effet, cette technique n'est adaptée qu'à la fraction volatile de la bio-huile. A partir des résultats de l'analyse thermogravimétrique, nous estimons à 56 ± 4 % la proportion de bio-huile analysée par GC-MS (température maximale du four et de l'injecteur : 250 °C). La fraction restante n'a pas pu être analysée, faute d'appareils adaptés aux composés de hauts points d'ébullition.

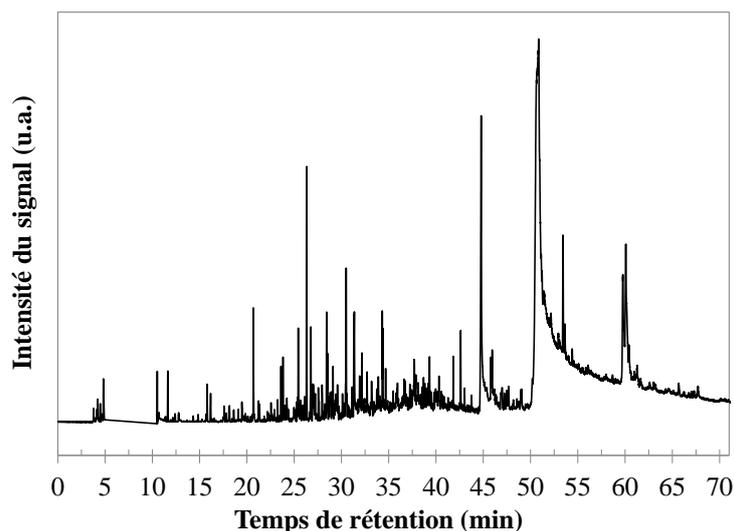


Figure 3-10. Chromatogramme de l'analyse GC-MS de la bio-huile produite par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis (Température = 300 °C, Temps de palier = 60 min)

La Figure 3-10 illustre l'immense complexité de la composition moléculaire de la bio-huile, qui se compose de plusieurs centaines de molécules. Nombre d'entre eux co-éluent, et correspondent à la même identification pour des temps de rétention différents dans la base de données spectrales. Ceci est dû à la présence de nombreuses molécules très similaires, à la fois en terme de structures et de volatilités, ce qui rend l'identification précise et exhaustive de la composition moléculaire de la bio-huile très difficile et incertaine. Des identifications ont cependant été réalisées pour les 50 premiers pics en termes d'aires relatives, dans le but d'identifier les principales structures moléculaires présentes dans la bio-huile. Pour ces identifications, l'occurrence d'un pic a été considérée à partir du moment où son aire est supérieure ou égale à 0,5 % du pic majoritaire. En-dessous de ce seuil, il est difficile de distinguer un pic dans le bruit de fond du chromatogramme. La liste des identifications pour les 50 premiers pics est disponible en annexe F de ce manuscrit : ils représentent 76,2 % de l'aire totale des pics considérés. A partir de ces identifications, les composés de la bio-huile sont regroupés en plusieurs familles dans la Figure 3-11, donnant une indication de la composition moléculaire de la bio-huile.

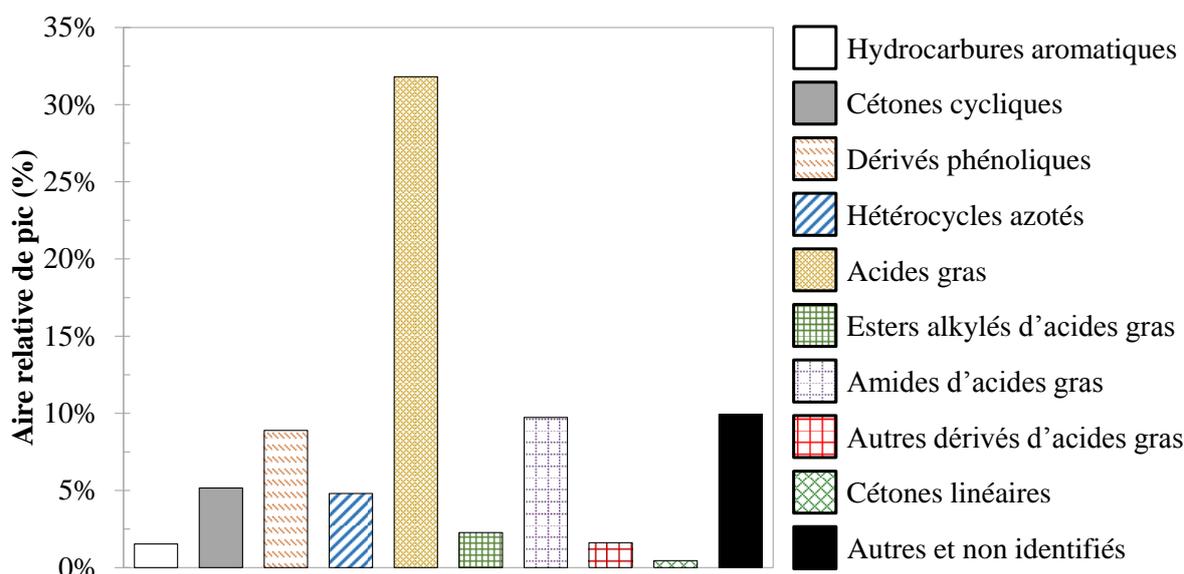


Figure 3-11. Principales familles de molécules identifiées par l'analyse GC-MS de la bio-huile

La fraction volatile de la bio-huile est principalement constituée de composés lourds, en particulier d'acides gras et de leurs dérivés, à des temps de rétention supérieurs à 45 min. Ceux-ci représentent près de la moitié de l'aire totale des pics détectés. Parmi ces composés, on retrouve des acides gras « natifs » de la biomasse, des amides à longue chaîne ou encore des esters alkylés d'acides gras. Ces composés sont issus de l'hydrolyse des lipides contenus dans les drêches de cassis, principalement dans les graines. Des acides gras sont libérés par hydrolyse des triglycérides, et réagissent ensuite avec des alcools par estérification, ou avec des acides aminés pour former des amides [104,228].

D'autres molécules sont aussi détectées, comme les dérivés phénoliques, éluant pour la plupart à des temps de rétention entre 26 et 35 min. Ces composés sont les principaux produits d'hydrolyse de la lignine, et sont relativement stables dans les conditions de l'étude.

Une diversité importante de composés azotés se retrouve également dans la bio-huile, éluant sur toute la durée du chromatogramme. Les structures identifiées sont des amides à longue chaîne, mais aussi des molécules aromatiques : dérivés de pyridine, pyrazine, pyridinol, indole... Ces molécules proviennent de la dégradation des protéines originellement contenues dans les drêches de cassis. En effet, l'hydrolyse des protéines libère des acides aminés dont la dégradation et les interactions formeront des structures azotées retrouvées dans la bio-huile. Parmi les réactions d'interaction, les réactions de Maillard d'interaction avec les monosaccharides et leurs dérivés sont à l'origine de la formation d'hétérocycles azotés [224,315]. Enfin, des structures plus légères sont aussi détectées dans la bio-huile, telles que des cétones linéaires et cycliques dont la formation est principalement due à la conversion hydrothermale des sucres issus de l'hydrolyse des fibres cellulosiques [124].

2.3. Détermination de propriétés physico-chimiques

Le Tableau 3-5 présente les résultats des caractérisations physico-chimiques menées sur la bio-huile produite par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis à une température de 300 °C, un temps de palier de 60 min

en absence et en présence de NaOH. Certaines propriétés n'ont pas pu être mesurées pour tous les échantillons, en raison de quantités insuffisantes de bio-huile.

Tableau 3-5. Propriétés physico-chimiques des bio-huiles produites par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en absence et présence de NaOH (Température = 300 °C, Temps de palier = 60 min)

	Bio-huile sans NaOH	Bio-huile avec NaOH
Teneur en eau (%)	0,9 ± 0,2	1,0 ± 0,0
Analyse élémentaire (% M.S.)		
C	73,3 ± 0,9	73,6 ± 0,7
H	9,6 ± 0,1	10,0 ± 0,1
N	3,4 ± 0,2	3,1 ± 0,1
S	0,1 ± 0,0	< 0,5
O (par différence)	13,6 ± 1,2	< 10,0
Pouvoir Calorifique Supérieur (MJ kg⁻¹)	35,9 ± 0,4	35,4 ± 0,1
Taux de cendres à 550 °C (% M.S.)	< 0,1	5,3
Indice d'acide (mg_{KOH} par g_{bio-huile})	134 ± 2	108 ± 2
Indice d'iode (g_{I₂} par 100 g_{bio-huile})	150 ± 5	149 ± 4
Résidu Conradson (%)	7,4 ± 1,0	8,1 ± 0,3
Viscosité dynamique à 25 °C (Pa.s)	1,7	Non mesurée
Masse volumique à 15 °C (kg m⁻³)	960-990	960-990

Les résultats compilés dans le tableau ci-dessus indiquent que la bio-huile présente des propriétés intéressantes pour des applications énergétiques. En effet, sa teneur en eau est réduite et son pouvoir calorifique est élevé, représentant presque le double du pouvoir calorifique initial des drêches de cassis. De plus, son taux de cendres est relativement faible, bien que plus élevé dans le cas où la bio-huile a été produite en conditions basiques. Ainsi, la bio-huile peut se révéler intéressante pour des applications de combustion.

La densification énergétique de la bio-huile par rapport à la biomasse initiale est notamment le résultat d'une diminution du contenu en oxygène, comme l'indique l'analyse élémentaire. La bio-huile contient près de trois fois moins d'oxygène que les drêches de cassis. A l'origine de cette diminution, ce sont les réactions de décarboxylation et de déshydratation des molécules de la biomasse, qui permettent de les désoxygéner et de former les produits hydrophobes constituant la bio-huile. Cependant, cette dernière contient toujours une quantité significative d'oxygène et d'azote. La teneur en hétéroatomes dans la bio-huile impacte négativement ses propriétés de combustion, en en réduisant par exemple le pouvoir calorifique. De plus, la présence d'oxygène peut être à l'origine de phénomènes de corrosion, tandis que la présence d'azote mène à la production de co-produits indésirables de la combustion (oxydes d'azote NO_x). Ceci amène à envisager l'implémentation d'étapes d'hydrodésoxygénation et d'hydrodénitrogénéation dans la chaîne de raffinage de la bio-huile.

Le Tableau 3-5 indique également que les bio-huiles sont caractérisées par un indice d'acide élevé (supérieur à 100, alors que les normes sur les carburants règlementent généralement cette valeur en dessous de 0,5 milligrammes de KOH par gramme de bio-huile). Le haut indice d'acide des bio-huiles peut être lié aux acides gras libres qui les composent, mais aussi à la présence de groupements acides faibles tels que les groupements

hydroxyles des dérivés phénoliques. Il est intéressant de noter que l'indice d'acide de la bio-huile obtenue en milieu basique est plus faible que celui obtenu en milieu acide. Cette observation peut trouver son explication dans plusieurs facteurs. Tout d'abord, le paragraphe 1.4 a montré qu'un certain effet de saponification affectait la bio-huile lorsque celle-ci était produite en conditions basiques : c'est ce qu'indique l'augmentation du taux de cendres. Ainsi, il y aurait donc moins d'acides gras libres dans la bio-huile à même de réagir lors du titrage de détermination de l'indice d'acide. De plus, les résultats du paragraphe 1.4 indiquent que des conditions basiques favorisent la solubilisation des composés organiques, et notamment phénoliques, en phase aqueuse : il est donc aussi possible qu'une quantité plus faible de groupements hydroxyles soient disponibles dans la bio-huile pour participer à la réaction de titrage.

La viscosité de la bio-huile est également très élevée, près de 2000 fois celle de l'eau liquide dans les mêmes conditions. Cette observation peut être reliée aux résultats de l'analyse thermogravimétrique, qui a montré que la bio-huile était majoritairement formée de composés de hauts points d'ébullition, et donc de poids moléculaires élevés. Ces composés contribuent à l'augmentation de la viscosité. Bien que sa viscosité n'ait pas été mesurée en raison d'une quantité trop faible d'échantillon, la bio-huile obtenue en conditions basiques semblait moins visqueuse. Cette observation a été confirmée par notre équipe à l'occasion d'une étude sur la liquéfaction hydrothermale de bois de hêtre [96]. Le paragraphe 1.4 a montré que des conditions basiques favorisaient la dégradation de la biomasse, en particulier de sa partie fibreuse : la réduction de la viscosité semble indiquer que des composés de plus faibles poids moléculaires ont été incorporés à la bio-huile lors de la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en présence de NaOH.

Enfin, la bio-huile présente un fort indice d'iode, ce qui pose des questions quant à sa stabilité au vieillissement et son stockage, notamment du point de vue des phénomènes de repolymérisation. La caractérisation physico-chimique de la bio-huile offre ainsi un nombre important d'informations qui peuvent être utilisées dans le cadre du choix des applications les plus adaptées, mais aussi dans la conception d'unités de raffinage. Ce point fait l'objet du paragraphe 2.4, consacré à la comparaison des propriétés de la bio-huile avec des spécifications de carburants commerciaux.

2.4. Comparaison des propriétés de la bio-huile avec les spécifications de différents combustibles commerciaux

Bien que la liquéfaction hydrothermale soit le sujet d'un effort important de recherche, aucune application de la bio-huile n'est aujourd'hui clairement identifiée. Bien souvent, il est supposé que la bio-huile subira une ou plusieurs étape(s) de raffinage aboutissant à la production de biocarburants pour les transports [316]. Dans le Tableau 3-6, les propriétés de la bio-huile présentées précédemment sont comparées aux spécifications réglementaires de quelques combustibles et carburants liquides commerciaux. Adopter cette démarche permet d'identifier d'éventuelles voies applicatives de la bio-huile, mais aussi et surtout d'évaluer les étapes de raffinage nécessaires.

Tableau 3-6. Comparaison entre les spécifications réglementaires de quelques carburants commerciaux et les propriétés de la bio-huile produite par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en absence et en présence de NaOH (n.a. : non applicable)

	Essence	Diesel	Fioul lourd de marine	Bio-huile sans NaOH	Bio-huile avec NaOH
Norme	NF EN 228	NF EN 590	NF ISO 8217	-	-
Masse volumique à 15 °C (kg m⁻³)	720-775	820-845	920-1010	960-990	960-990
Résidu Conradson (%)	≤ 0,2	≤ 0,3	≤ 2,5-20	7,4 ± 1,0	8,1 ± 0,3
Indice d'acide TAN (mg_{KOH} par g_{bio-huile})	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 2,5	134 ± 2	108 ± 2
Indice d'iode (g_{I2} par 100 g_{bio-huile})	n.a.	n.a.	n.a.	150 ± 5	149 ± 4
Pouvoir calorifique (MJ kg⁻¹)	48	45	n.a.	35,9 ± 0,4	35,4 ± 0,1
Teneur en eau (%)	n.a.	≤ 0,02	≤ 0,5	0,9 ± 0,2	1,0 ± 0,0
Viscosité dynamique à 40 °C (mPa s)	-	1,6-3,8	8,5-690	495	Non mesurée

Tout d'abord, il est nécessaire de souligner que la qualité des bio-huiles de liquéfaction hydrothermale est très éloignée des spécifications édictées par les normes encadrant les produits commerciaux. Elles ne sont cependant pas dénuées d'intérêt, notamment grâce à un pouvoir calorifique élevé. La comparaison des propriétés du Tableau 3-6 montrent que la bio-huile produite par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis possède des caractéristiques proches de celles requises pour un fioul lourd de marine, en particulier du point de vue de la viscosité, de la densité et du résidu Conradson. Cependant, les bio-huiles sont bien trop acides et insaturées en comparaison de l'ensemble des applications référencées dans le tableau ci-dessus. L'acidité des bio-huiles peut par exemple être réduite à haute température en eau supercritique [292], ou par hydrotraitement catalytique [317]. L'hydrogénation des bio-huiles doit de plus permettre d'en réduire les insaturations.

La Figure 3-12 compare les courbes d'évaporation de la bio-huile produite par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis et celles de plusieurs produits pétroliers : un diesel [318], un pétrole brut Irakien [319] et deux coupes pétrolières lourdes [320]. D'après la Figure 3-12, le comportement à l'évaporation de la bio-huile est proche de celui du pétrole brut Irakien présenté ici : plus lourde que le diesel mais plus légère que les deux autres coupes présentées, il peut donc être envisageable de mélanger la bio-huile à des entrants de certains pétroles bruts en raffinerie.

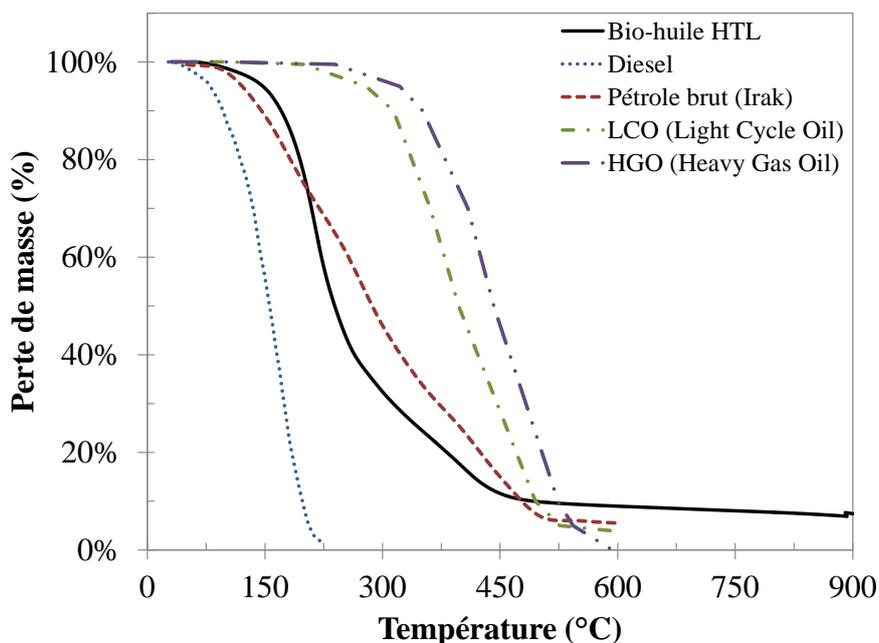


Figure 3-12. Comparaison de l'évaporation de la bio-huile produite par HTL de drêches de cassis avec l'évaporation de plusieurs coupes pétrolières analysées dans la littérature [318–320]

La comparaison conduite dans ce paragraphe mène à considérer deux applications relativement directes de la bio-huile. La première est l'utilisation de la bio-huile en tant que fioul lourd biosourcé, pour des applications marines ou des chaudières industrielles. Malgré des propriétés favorables, les spécifications de la bio-huile doivent cependant être ajustées dans une étape de raffinage avant utilisation. Il est aussi possible que les utilisateurs finaux doivent apporter des adaptations à leurs installations afin d'accepter la bio-huile en substitution du fioul lourd. La seconde application envisageable est le *co-processing* de bio-huile dans une raffinerie traitant du pétrole brut et générant des produits pour diverses applications. Cette étape nécessite cependant de réduire la viscosité et l'acidité des bio-huiles [291]. Enfin, un effort de raffinage plus important est à fournir dans le cas des applications de la bio-huile en tant que carburant de type essence ou diesel. À l'image des combustibles et carburants liquides commerciaux, l'utilisation des bio-huiles produites par liquéfaction hydrothermale doit être accompagnée de l'élaboration de normes spécifiques permettant d'en encadrer les spécifications. Cette démarche est par exemple déjà en cours dans le domaine des huiles de pyrolyse [321].

3. Influence du recyclage de la phase aqueuse sur la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis

Le paragraphe 1 de ce chapitre a permis d'identifier des conditions favorables à la production de bio-huile par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis. Cependant, le développement d'un procédé nécessite de considérer également des problématiques telles que la gestion des effluents. En effet, les résultats de l'étude paramétrique permettent de réaliser qu'une quantité non négligeable de matière organique est solubilisée en phase aqueuse, à des concentrations de carbone organique total comprises entre 10 et 20 g L⁻¹ en fonction des conditions considérées. Il est donc nécessaire de trouver une solution efficace de gestion de cet effluent aqueux, afin d'en minimiser le rejet et les besoins de traitement, et donc ses potentiels impacts économiques et environnementaux.

Comme le chapitre 1 l'a décrit, plusieurs solutions sont aujourd'hui envisagées pour gérer efficacement l'effluent aqueux chargé en matière organique et minéraux généré par la liquéfaction hydrothermale : gazéification en eau supercritique [278], valorisation en tant que milieu de culture de micro-organismes [280,281], ou encore méthanisation [283–285] sont des exemples de solutions envisagées. La solution proposée dans ce chapitre est de tirer profit des molécules organiques contenues dans l'effluent aqueux pour réaliser l'étape de liquéfaction hydrothermale. Il s'agit de recycler directement la phase aqueuse en tant que solvant de réaction, en lieu et place de l'eau. Dans le chapitre 1, les quelques études menées sur le sujet sont récapitulées [100,217,276,289,290]. L'objectif de cette partie est de présenter l'étude menée sur l'influence du recyclage de la phase aqueuse sur les résultats de la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis. La température de réaction est 310 °C, le temps de palier est 10 min et la concentration de biomasse dans le mélange réactionnel est égale à 14,5 %.

3.1. Influence du recyclage de la phase aqueuse sur la récupération des produits de liquéfaction hydrothermale

3.1.1. Evolution des rendements, de la distribution du carbone et de la récupération d'énergie dans la bio-huile

L'étude de l'influence du recyclage de la phase aqueuse a été menée sur cinq recyclages successifs. Les expériences sont référencées depuis R₀ (première expérience, pas de recyclage) jusqu'à R₅ (cinquième recyclage de la phase aqueuse). La Figure 3-13 présente les résultats de cette série d'expériences, pour laquelle les bilans sur le carbone ont été calculés entre 100 % et 110 %.

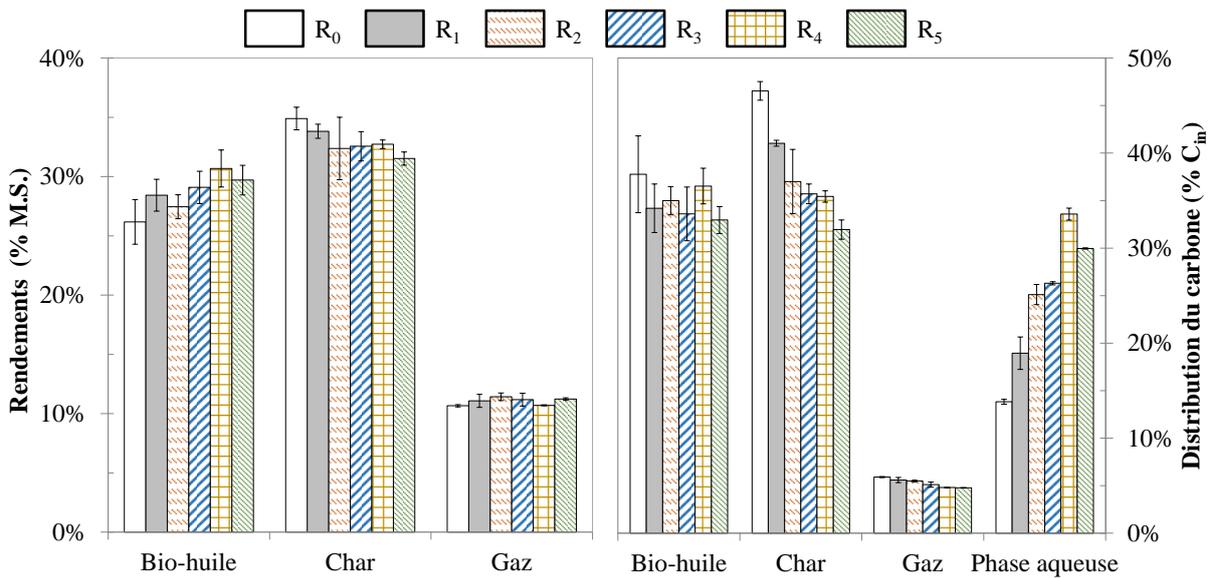


Figure 3-13. Evolution des rendements massiques et de la distribution du carbone dans les produits de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis au cours des essais de recyclage de la phase aqueuse (R₀ : Pas de recyclage, R₅ : Cinquième recyclage, M.S. : matière sèche)

La Figure 3-13 illustre une tendance à l'augmentation du rendement en bio-huile au cours des recyclages. En effet, il augmente de 26 % dans l'expérience R₀ à environ 31 % dans les expériences R₄ et R₅. Cette augmentation du rendement en bio-huile est accompagnée d'une diminution du rendement de char, de 35 % à 32 %. Le rapport massique global entre la bio-huile et le char, présenté en Figure 3-14, augmente lui de 0,74:1 à 0,94:1 entre les expériences R₀ et R₅.

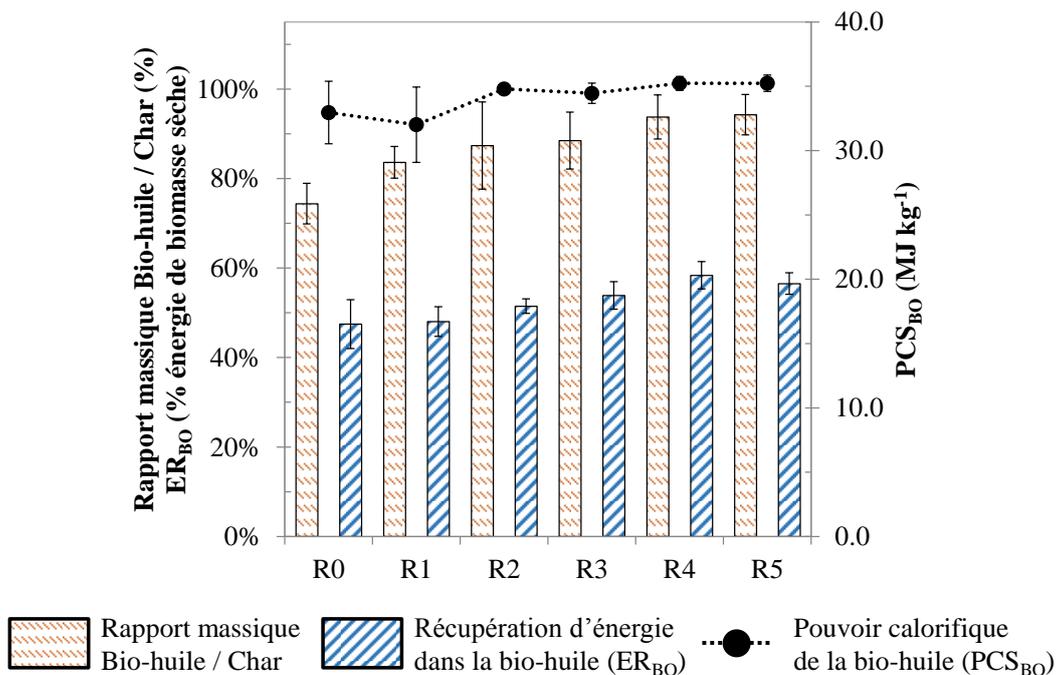


Figure 3-14. Evolution du rapport massique Bio-huile / Char au cours des essais de recyclage de la phase aqueuse (R₀ : Pas de recyclage, R₅ : Cinquième recyclage)

La Figure 3-14 illustre dans le même temps une légère augmentation du pouvoir calorifique des bio-huiles, passant de 32-33 MJ kg⁻¹ à 35-36 MJ kg⁻¹, correspondant à une récupération d'énergie dans la bio-huile augmentant de 48 à 57 %. Cette augmentation est principalement liée à l'amélioration du rendement en bio-huile au fil des recyclages. En regard de la littérature, ces résultats paraissent cohérents. En effet, Zhu *et al.* [100] rapportent également une légère augmentation du pouvoir calorifique des bio-huiles de 27,29 MJ kg⁻¹ à 28,4-29,4 MJ kg⁻¹ en réalisant trois recyclages successifs de la phase aqueuse au cours de la liquéfaction hydrothermale de paille d'orge à 300 °C et un temps de palier de 15 min. Ramos-Tercero *et al.* [290] rapportent pour leur part une augmentation conséquente de la récupération d'énergie dans la bio-huile de 25 à 68%, après six recyclages successifs de la phase aqueuse au cours de la liquéfaction hydrothermale de la micro-algue *Chlorella vulgaris* à 240 °C et un temps de palier de 30 min. Dans le même temps, cette équipe rapporte un rendement de bio-huile quasiment multiplié par trois au fil des recyclages.

3.1.2. Impact du recyclage sur l'aspect macroscopique des produits après réaction

Le paragraphe précédent a montré que recycler la phase aqueuse en tant que solvant de réaction impactait la distribution entre la bio-huile et le char (Figure 3-14). Ceci a également une influence importante sur l'aspect macroscopique des produits récupérés directement après la réaction, avant les étapes de séparation. En particulier, la Figure 3-15 montre l'évolution de l'aspect du résidu organique brut au fil des recyclages : celui-ci évolue depuis un aspect d'agglomérat pulvérulent et huileux, pour aboutir à un résidu goudronneux de viscosité modérée.



Figure 3-15. Evolution de l'aspect du résidu organique brut au cours des essais de recyclage de la phase aqueuse (R₀ : Pas de recyclage, R₅ : Cinquième recyclage)

Comme l'illustre la Figure 3-14, la distribution massique entre la bio-huile et le char est affectée par le recyclage de la phase aqueuse. Lorsque la phase aqueuse est recyclée, plus d'huile et moins de char sont formés, il semble donc évident que le résidu organique brut prenne un aspect de plus en plus huileux. Ceci suggère que des procédés de séparation exempts de solvant organique seraient adaptés pour récupérer la bio-huile et le char.

Les paragraphes suivants cherchent à identifier des facteurs liés à la composition des phases pouvant apporter des éléments d'explication quant aux observations macroscopiques présentées ici.

3.2. Evolution de la composition de la phase aqueuse au cours des essais de recyclage

3.2.1. Evolution de la concentration en carbone organique

Au fil des essais de recyclage, la phase aqueuse s'est chargée en matière organique. Ceci est notamment observable par le brunissement de plus en plus important des phases aqueuses récupérées après la réaction. De plus, la Figure 3-13 montre que la récupération de carbone vers la phase aqueuse augmente avec le nombre de recyclages. Ceci est lié à l'augmentation importante de la charge en matière organique dans la phase aqueuse, comme l'illustre la Figure 3-16. Ce phénomène est en accord avec la littérature, qui attribue l'augmentation du rendement en bio-huile à la saturation de la phase aqueuse par les molécules organiques [217,290]. L'augmentation de la distribution du carbone vers la phase aqueuse est notamment responsable de la diminution de la récupération de carbone dans le char, et dans une moindre mesure de l'amélioration de la récupération de bio-huile (Figure 3-13).

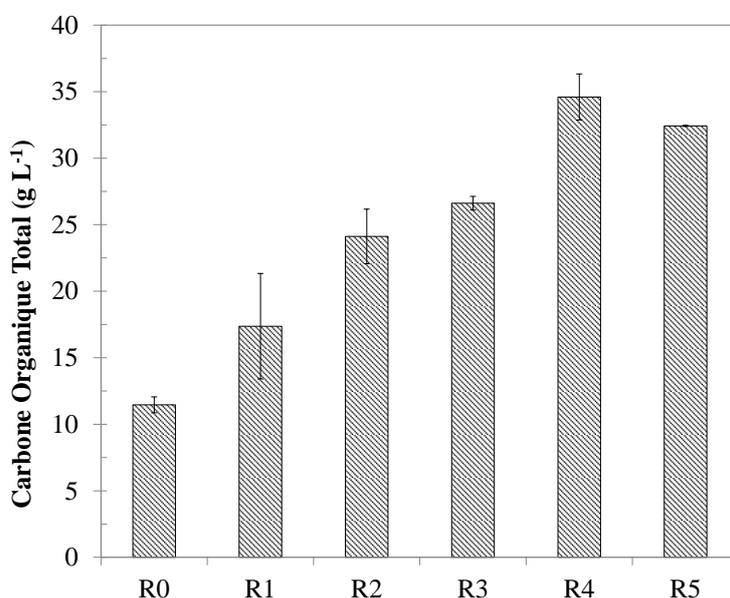


Figure 3-16. Evolution de la concentration en carbone organique total dans la phase aqueuse au cours des essais de recyclage (R₀ : Pas de recyclage, R₅ : Cinquième recyclage)

La charge en matière organique de la phase aqueuse augmente au cours des essais de recyclage, jusqu'à atteindre un palier (saturation). La capacité de dissolution de composés organiques dans la phase aqueuse est alors quasiment nulle, ce qui peut favoriser l'incorporation de molécules issues de la phase aqueuse à la bio-huile, par exemple par des réactions de condensation. De plus, l'homogénéité du milieu réactionnel peut être améliorée par la présence de molécules organiques dans le milieu réactionnel, s'ajoutant au meilleur pouvoir solvant de l'eau dans les conditions sous-critiques. Ces avantages apparents pour la formation de bio-huile

doivent cependant être nuancés, car ils peuvent mener à une mauvaise séparation de la bio-huile et de la phase aqueuse [217].

3.2.2. Evolution de la composition moléculaire : analyses GC-MS des phases aqueuses

La Figure 3-17 présente les chromatogrammes de l'analyse GC-MS des phases aqueuses produites lors des essais de recyclage. Du fait de la complexité et du nombre important de composés détectés, seule une analyse qualitative des aires relatives de pics a été réalisée. Celle-ci donne des informations sur l'évolution des compositions des phases aqueuses au fil des recyclages. Pour cette série d'expériences, les analyses GC-MS des produits ont pâti d'un encrassement de l'injecteur, dû à une quantité importante de fractions lourdes non volatilisées à l'injection. Cet encrassement est responsable d'une augmentation importante du bruit de fond, ce qui se traduit par une perte de sensibilité et une moindre fiabilité des identifications. De ce fait, la détection d'un pic a été considérée lorsque son aire était au moins supérieure à 1 % de l'aire du pic majoritaire. Les identifications qualitatives des composés majoritaires sont répertoriées dans l'annexe F de ce manuscrit ; pour les identifications, seuls ont été considérés les 25 composés majoritaires détectés dans le chromatogramme de l'essai R₅. Ceux-ci représentent plus de 90 % de l'aire totale des pics détectés pour toutes les expériences (R₀ à R₅).

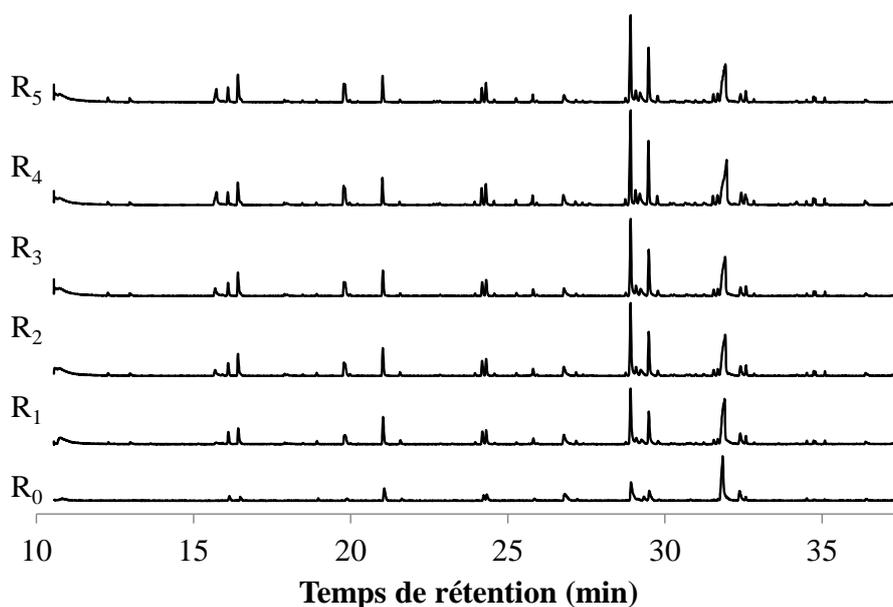


Figure 3-17. Chromatogramme des analyses GC-MS des phases aqueuses produites au cours des essais de recyclage (R₀ : Pas de recyclage, R₅ : Cinquième recyclage)

Une grande diversité des molécules est contenue dans les phases aqueuses de liquéfaction hydrothermale : acides carboxyliques, cétones cycliques, hétérocycles azotés, dérivés phénoliques... D'autres études sur le recyclage de la phase aqueuse ont identifié l'acide acétique comme un composé clé de l'amélioration de la production de bio-huile, mais son influence reste incertaine [289,290]. Dans les analyses des phases aqueuses, l'aire relative de l'acide acétique est relativement peu affectée en comparaison d'autres composés, comme par exemple les hétérocycles azotés. L'amélioration de la production de bio-huile semble ainsi plutôt liée à l'ensemble de la matière organique contenue dans les phases aqueuses recyclées, ce qui vient corroborer les résultats obtenus par Ramos-Tercero *et al.* [290].

Dans les chromatogrammes ci-dessus, l'aire relative de nombreux composés évolue au fil des recyclages, et une diversification de la composition moléculaire de la phase aqueuse est observée. Ceci peut être le fait de changements dans les chemins réactionnels. Par exemple, les petites molécules polaires contenues dans la phase aqueuse peuvent venir polymériser et s'incorporer à la bio-huile. Comme le montrera le paragraphe 3.3, la bio-huile est également impactée par les recyclages de la phase aqueuse, ce qui semble confirmer cette hypothèse. La formation de bio-huile à partir d'intermédiaires solubilisés en phase aqueuse a notamment été observée *in-situ* par Cheng *et al.* [322] à partir d'une plateforme microfluidique équipée d'instruments d'imagerie à fluorescence et de microscopie en champ sombre.

Les aires relatives de pics des hétérocycles azotés semblent particulièrement affectées par le recyclage de la phase aqueuse. Ainsi, l'aire relative du 3-pyridinol (temps de rétention : 31,9 min) diminue de 26,1 % dans l'expérience R₀ à 14,6 % dans l'expérience R₅. D'autres hétérocycles azotés voient leur aire relative augmenter dans le même temps : c'est par exemple le cas des dérivés de la pyrazine (temps de rétention : 16,4 et 19,8 min). Les hétérocycles azotés sont principalement issus des réactions de Maillard, interactions entre les sucres, acides aminés et leurs produits de dégradation. Minowa *et al.* [222] rapportent que les produits de Maillard peuvent agir comme potentiels inhibiteurs de la dégradation de bio-huile vers le char. En particulier, la désamination des mélanoïdines (polymères de Maillard) générerait du NH₃ qui serait responsable de cet effet inhibiteur. L'ammoniac NH₃ est de plus une espèce basique dont la présence dans le milieu réactionnel pourrait favoriser la dégradation de la biomasse, et en particulier de la lignine des drêches de cassis. Comme l'a montré le paragraphe 1.4, la basicité du milieu réactionnel peut contribuer aussi à une réduction de la quantité de char. Dans la littérature, d'autres exemples évoquent la capacité des produits de Maillard à agir comme de potentiels inhibiteurs des réactions de dégradation et de polymérisation responsables de la formation de char et de gaz [224,315]. Ainsi, il est possible de relier l'augmentation du rapport massique bio-huile / char à l'occurrence de réactions de Maillard dans le milieu réactionnel, permettant à la fois l'inhibition de la dégradation de la bio-huile et des chemins de polymérisation menant au char. Bien que non exploré dans ce travail, l'effet de l'accumulation de cendres pourrait favoriser des réactions catalytiques de dégradation des oligomères, et peut être une dernière piste expliquant la réduction de la formation de char au profit de la bio-huile.

3.3. Evolution de la qualité de la bio-huile au cours des essais de recyclage

3.3.1. Analyse thermogravimétrique de la bio-huile

Les résultats des analyses thermogravimétriques des bio-huiles produites au cours des essais de recyclage sont présentés en Figure 3-18 et Tableau 3-7. Les fractions de points d'ébullition présentés dans le Tableau 3-7 sont décrites dans le chapitre 2 et sont inspirées de Speight [98].

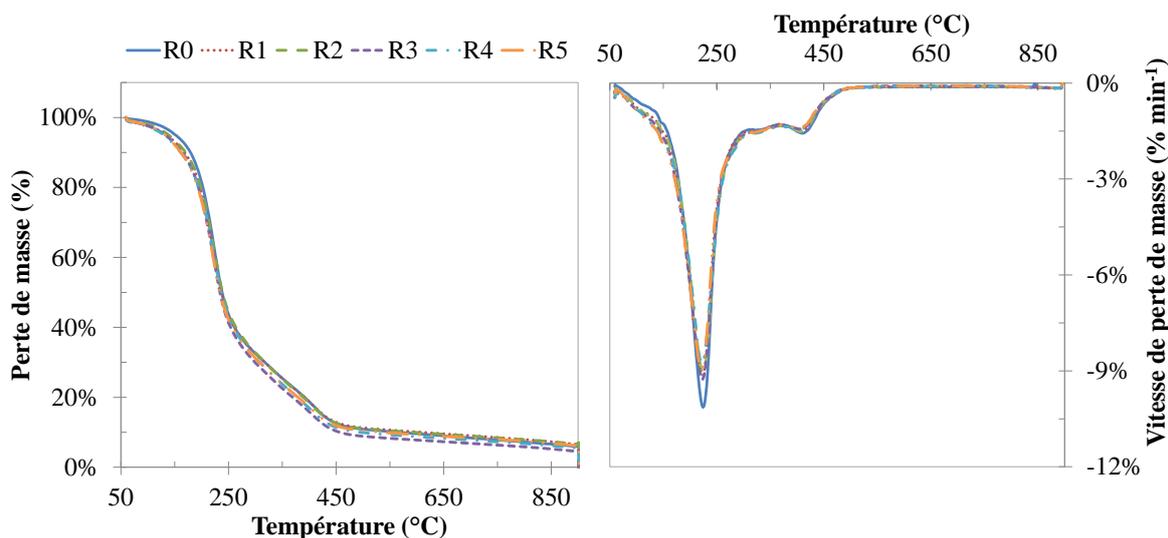


Figure 3-18. Analyse thermogravimétrique ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) des bio-huiles produites au cours des essais de recyclage de la phase aqueuse (R_0 : Pas de recyclage, R_5 : Cinquième recyclage)

Les résultats présentés en Figure 3-18 montrent que les bio-huiles ont globalement le même comportement à l'évaporation. Comme l'illustre le Tableau 3-7, la volatilité des bio-huiles est principalement caractérisée par une fraction de type *naphta moyen* (ébullition entre 149 et 232 °C), et d'autres fractions lourdes. Des changements marginaux sont tout de même observables dans la volatilité des bio-huiles. En particulier, la fraction *naphta léger* augmente de 4,7 % à 7,6 % de la bio-huile entre les expériences R_0 et R_5 , correspondant à une réduction des coupes les plus lourdes (points d'ébullition supérieurs à 371 °C). Ainsi, l'analyse thermogravimétrique indique que les bio-huiles s'enrichissent en composés plus légers lorsque la phase aqueuse est recyclée pour conduire la réaction. L'augmentation de la volatilité des bio-huiles peut s'avérer intéressante dans les étapes de raffinage, car elle est synonyme d'une réduction des besoins de chauffe. Cependant, elle peut aussi s'accompagner d'une augmentation de la teneur en hétéroatomes dans les huiles, par incorporation de molécules polaires initialement solubilisées en phase aqueuse. Ces molécules peuvent en effet polymériser en des structures plus lourdes. Indice de cette incorporation de molécules légères dans les bio-huiles, Ramos-Tercero *et al.* [290] ont observé une réduction de la masse moléculaire moyenne des bio-huiles produites par liquéfaction hydrothermale de *C. vulgaris* en présence de phase aqueuse recyclée, en particulier lié à la condensation de molécules azotées.

Tableau 3-7. Evaluation de la volatilité des bio-huiles produites au cours des essais de recyclage de la phase aqueuse, déterminée par analyse thermogravimétrique (R₀ : Pas de recyclage, R₅ : Cinquième recyclage ; LVGO : *Light Vacuum Gas Oil*, HVGO : *Heavy Vacuum Gas Oil*)

Coupe équivalente	Températures (°C)	R ₀	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
Naphta léger	15,5-149	4,7 ± 0,1 %	6,8 ± 0,0 %	6,4 ± 0,3 %	7,3 ± 0,2 %	7,8 ± 0,2 %	7,6 ± 0,2 %
Naphta moyen	149-232	41,1 ± 1,6 %	40,2 ± 1,4 %	39,1 ± 0,4 %	41,4 ± 1,4 %	39,1 ± 1,1 %	41,2 ± 0,4 %
Gazole	232-343	27,8 ± 0,8 %	26,7 ± 2,0 %	28,3 ± 0,8 %	27,7 ± 0,1 %	28,3 ± 1,3 %	26,5 ± 0,1 %
LVGO	343-371	3,8 ± 0,0 %	3,8 ± 0,2 %	3,9 ± 0,1 %	3,8 ± 0,0 %	4,0 ± 0,0 %	3,8 ± 0,0 %
HVGO	371-566	12,6 ± 0,4 %	12,1 ± 0,4 %	12,0 ± 0,3 %	11,6 ± 0,1 %	11,7 ± 0,1 %	11,3 ± 0,2 %
Résidu	> 566	10,0 ± 0,5 %	10,5 ± 1,2 %	10,3 ± 1,1 %	8,1 ± 1,5 %	9,1 ± 0,2 %	9,7 ± 0,9 %

3.3.2. Evolution de la composition moléculaire : analyses GC-MS des bio-huiles

La composition moléculaire de la bio-huile a été analysée par GC-MS selon la même méthode que celle déjà utilisée au paragraphe 2.2 (sans évaporation de l'acétate d'éthyle, afin d'éviter la perte d'informations liée à l'évaporation de composés volatils). Les analyses thermogravimétriques permettent d'estimer qu'environ 57 % de la bio-huile est analysée par GC-MS. Les chromatogrammes de l'analyse des bio-huiles produites au cours des essais de recyclage sont présentés en Figure 3-19.

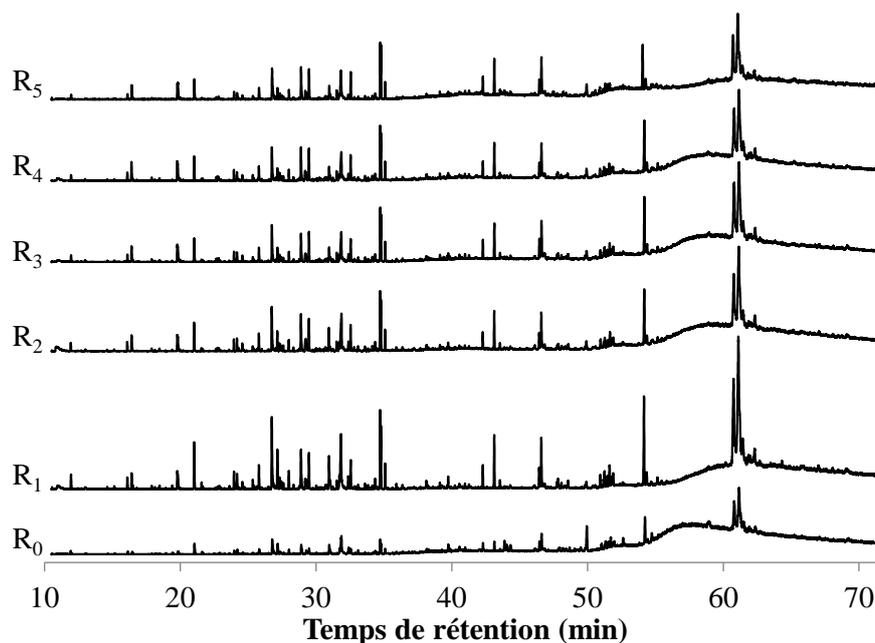


Figure 3-19. Chromatogramme des analyses GC-MS des bio-huiles produites au cours des essais de recyclage de la phase aqueuse (R₀ : Pas de recyclage, R₅ : Cinquième recyclage)

La composition moléculaire des bio-huiles est extrêmement complexe, constituée de plusieurs centaines à milliers de structures moléculaires différentes [323]. En Figure 3-19, il est possible de remarquer une complexification de la composition moléculaire des bio-huiles. En particulier, les pics éluant à des temps de

rétenion inférieurs à 40 min se diversifient au fil des recyclages, témoignant d'un enrichissement des bio-huiles en composés légers.

En comparant les chromatogrammes ci-dessus avec celui de la Figure 3-10, des différences apparaissent. En particulier, le pic intense d'acide linoléique observé dans la Figure 3-10 semble être beaucoup plus lissé, et éluer sous la forme d'un grand massif au sein du bruit de fond plutôt que comme un seul pic. Comme déjà évoqué précédemment, ceci peut s'expliquer par un encrassement de l'injecteur de l'appareil de GC-MS responsable d'une perte de sensibilité des analyses. De ce fait, la détection d'un pic a été considérée lorsque son aire était au moins supérieure à 1 % de l'aire du pic majoritaire. Les identifications qualitatives des composés majoritaires des bio-huiles sont répertoriées dans l'annexe F de ce manuscrit. A l'image de l'analyse des phases aqueuses rapportées au paragraphe 3.2, seuls ont été considérés les 25 composés majoritaires détectés dans le chromatogramme de l'essai R₅. Ceux-ci représentent entre 66 et 78 % de l'aire totale des pics détectés pour toutes les expériences (R₀ à R₅).

Dans le cas des bio-huiles, comme dans le cas des phases aqueuses, les aires relatives des pics évoluent au fil des recyclages de la phase aqueuse. En particulier, les données présentées en Figure 3-19 montrent un enrichissement des bio-huiles en composés légers au fil des recyclages. En effet, les aires relatives de pics augmentent pour la majorité des espèces légères dans les bio-huiles : ceci est illustré dans la Figure 3-20, qui compare le premier essai (R₀, sans recyclage) et le dernier essai de cette campagne (R₅, cinquième recyclage). L'ensemble des pics détectés dans les analyses ont été considérés pour élaborer la figure ci-dessous. Ceux-ci ont été classés selon leurs temps de rétenion en composés « légers » (temps de rétenion inférieurs à 36 min, soit une température du four de GC-MS de 201 °C), et en composés lourds (temps de rétenion supérieurs à 36 min).

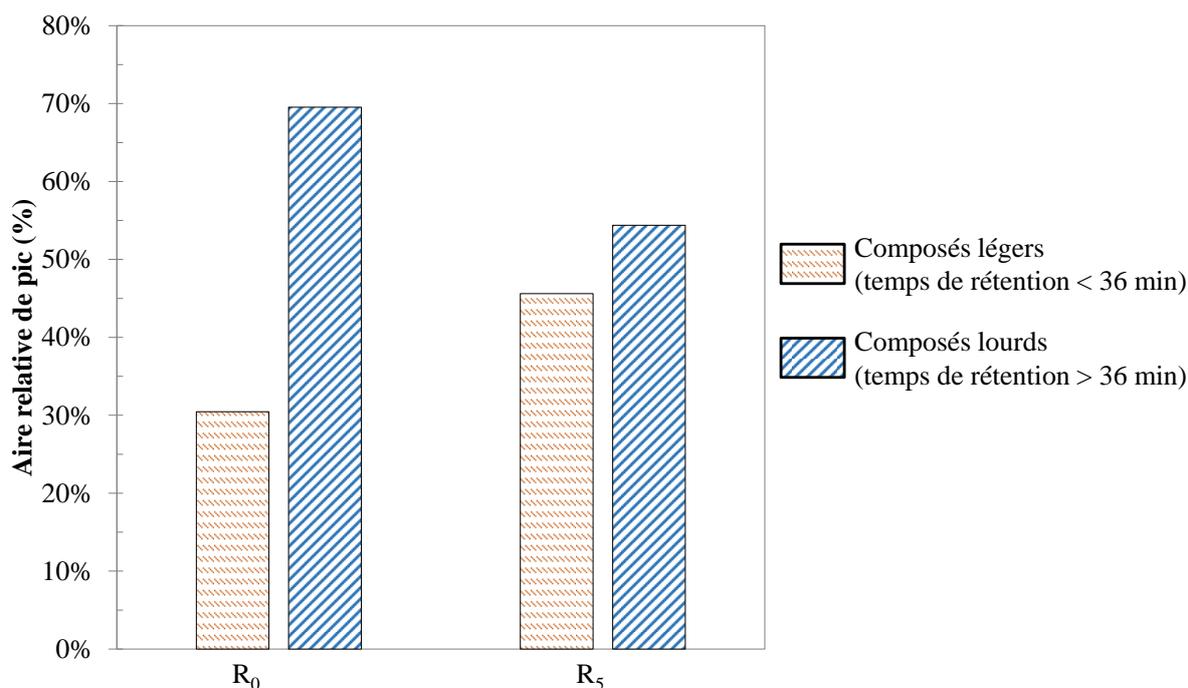


Figure 3-20. Comparaison des fractions volatiles des bio-huiles analysées par GC-MS entre l'essai R₀ (pas de recyclage de la phase aqueuse) et l'essai R₅ (cinquième recyclage)

La Figure 3-20 montre une augmentation de la contribution des composés les plus légers à l'aire totale des pics détectés au cours des expériences. Ceci tend à confirmer les analyses thermogravimétriques des bio-huiles, qui ont mis en évidence une augmentation des fractions les plus légères, du fait de l'incorporation de molécules légères à la bio-huile au fil des recyclages de la phase aqueuse. En regard de la littérature, l'enrichissement de la bio-huile par des espèces légères fait également partie des observations rapportées par Ramos-Tercero *et al.* [290]. L'accumulation d'espèces légères et polaires dans la phase aqueuse favorisent les réactions de formation de la bio-huile, par condensation de ces intermédiaires [322].

4. Conclusion

Dans ce chapitre, une étude paramétrique de la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en autoclave batch a permis de montrer la faisabilité de produire une bio-huile à haut pouvoir calorifique ($35,9 \text{ MJ kg}^{-1}$) à partir d'une ressource principalement constituée de fibres. La valorisation de ce type de résidus agroalimentaires par le procédé de liquéfaction hydrothermale semble donc être une voie intéressante. Des conditions favorables à la formation de bio-huile ont été déterminées. Alors que le temps de palier n'a pas d'influence significative sur les résultats, une température de 310 °C mène à une récupération optimale de bio-huile et à un rendement de char relativement élevé, bien qu'acceptable (34 % de la matière sèche). De plus, une teneur en matière sèche dans le mélange réactionnel de 14 % semble représenter un compromis acceptable entre la production de bio-huile et les besoins de chauffe du procédé. Du fait de l'utilisation d'un réacteur batch à long temps de chauffe, la production de char est probablement surestimée par rapport à ce que produirait un réacteur de liquéfaction hydrothermale en continu, à temps de chauffe plus réduit.

L'utilisation de l'hydroxyde de sodium afin de modifier les conditions d'acidité du milieu réactionnel permet d'améliorer la conversion des drêches de cassis, notamment du fait d'une hydrolyse des fibres plus efficace en milieu basique, mise en évidence par l'analyse au microscope électronique à balayage des graines de cassis et l'augmentation de la récupération de carbone en phase aqueuse. De plus, l'utilisation de NaOH permet d'inhiber la formation de char, grâce à la stabilisation des intermédiaires de repolymérisation. Cependant, l'ajout d'hydroxyde de sodium dans le milieu se traduit aussi par une incorporation de cendres dans la bio-huile, ce qui pourrait causer des problèmes dans les étapes de post-traitement.

Les expériences de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en présence de phase aqueuse recyclée ont permis de mettre en évidence l'effet bénéfique de cette étape d'intégration du procédé. En effet, le recyclage de la phase aqueuse permet d'améliorer le rendement de bio-huile, passant de 26 à 31 % de la biomasse sèche. Les analyses des phases aqueuses et des bio-huiles ont mis en évidence l'effet important de l'enrichissement de la phase aqueuse en composés organiques issus des expériences précédentes. Ceci s'explique notamment par la repolymérisation d'intermédiaires en phase aqueuse, afin de former des composés plus lourds venant s'incorporer à la bio-huile. De plus, la présence de produits de Maillard en phase aqueuse pourrait être à l'origine d'une inhibition des réactions de dégradation de la bio-huile pour former du char. Du fait de cette synergie entre une meilleure formation de bio-huile et une plus faible formation de char, le rapport massique global entre ces produits augmente de 74 % à 94 %. Ceci mène notamment à la récupération directe d'un résidu de plus en plus huileux en sortie de réacteur. L'évolution de l'aspect de ce résidu permet d'envisager la séparation de la bio-huile du char sans extraction par solvant, ce qui se révélerait favorable pour l'économie du procédé. Le recyclage de la charge organique contenue dans la phase aqueuse en amont de la conversion permet de proposer des solutions à certaines problématiques environnementales et économiques soulevées par la liquéfaction hydrothermale. En effet, cette démarche permettrait de réduire considérablement les besoins de post-traitement des effluents aqueux. De plus, la consommation d'eau « propre » nécessaire à la préparation du mélange en entrée du procédé se verrait également réduite. Cette étape de recyclage pourrait donc être particulièrement intéressante dans le traitement de ressources nécessitant un apport supplémentaire d'eau avant d'être convertie (généralement, pour des humidités inférieures à 85 %).

Enfin, la bio-huile a été caractérisée de façon relativement complète, mettant en évidence son intérêt pour des applications énergétiques, du fait de son fort pouvoir calorifique et de son faible taux de cendres. La bio-huile est principalement formée de composés de hauts poids moléculaires, lui conférant des propriétés proches de celles d'un fioul lourd. La bio-huile est à la fois très visqueuse, acide et insaturée, ce qui met en évidence la nécessité de la soumettre à une ou plusieurs étapes de raffinage (*upgrading*) afin de se rapprocher de spécifications commerciales. L'analyse de la composition moléculaire de la bio-huile par GC-MS a montré son immense complexité. Une simplification des systèmes réactionnels semble nécessaire afin d'explicitier les mécanismes de réaction impliqués dans la conversion hydrothermale de biomasse. Cette simplification fait l'objet des chapitres 4 et 5 de ce manuscrit.

Chapitre 4 : Etude des mécanismes réactionnels impliqués dans la conversion hydrothermale de composés modèles des résidus agroalimentaires

Dans le chapitre précédent, la caractérisation de la composition moléculaire de la bio-huile par GC-MS a montré la grande complexité et la multiplicité des produits de conversion hydrothermale des drêches de cassis. Afin de pouvoir expliquer les cas réels et identifier des mécanismes réactionnels, il est donc nécessaire de simplifier les systèmes. Dans ce chapitre, cette simplification est réalisée par l'étude de la conversion hydrothermale de molécules modèles. Sélectionnées à partir de la caractérisation des drêches de cassis, la conversion hydrothermale de ces molécules modèles a été menée dans des conditions classiques de la liquéfaction hydrothermale : une température de 300 °C, un temps de palier de 60 min et une teneur massique de 15 % dans le milieu réactionnel. Les rendements pour les différentes phases ont été mesurés pour chaque essai, et les produits de conversion hydrothermale ont été identifiés par analyse GC-MS des phases aqueuses et des bio-huiles. Une attention particulière a été donnée à la réactivité de monomères modèles. Ces monomères ont tout d'abord été convertis seuls, en absence et en présence de NaOH (rapport massique entre le NaOH et le composé modèle égal à 10%). Des mélanges binaires, ternaires et quaternaires de ces monomères modèles ont ensuite été convertis, afin d'identifier d'éventuelles interactions. Enfin, l'étude a été élargie à la conversion hydrothermale de mélanges modèles contenant deux polymères représentatifs des fibres de biomasse lignocellulosique : la cellulose et la lignine.

N.B. : Sauf contre-indication, l'ensemble des pourcentages rapportés dans ce chapitre sont exprimés en masse.

1. Méthodologie : choix des composés modèles, plans d'expériences de mélanges

1.1. Choix des composés modèles étudiés à partir de la caractérisation des drêches de cassis

Cette partie rappelle et détaille la caractérisation moléculaire des drêches de cassis, ayant mené à la sélection des composés modèles. Il faut noter ici que le travail se focalise uniquement sur la matière organique de la ressource, et non sur les cendres. La caractérisation des drêches de cassis a été présentée au chapitre 2, et est rappelée dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1. Caractérisation des drêches de cassis (M.S. : matière sèche)

Humidité (%)	Teneur en fibres (% M.S.)			Protéines (% M.S.)	Lipides (% M.S.)	Glucides assimilables (% M.S.)	Teneur en cendres à 550 °C (% M.S.)
	NDF	ADF	ADL				
59,6				16,9	14,8	2,3	4,3
	61,7	52,8	34,6				

Le tableau ci-dessus montre que la matière sèche des drêches de cassis est majoritairement constituée de fibres. En effet, la teneur massique en fibres totales, déterminée selon la norme NF V18-122 [296], représente 61,7 % de la matière sèche. Les trois fractions fibreuses du Tableau 4-1 peuvent être utilisées pour estimer les proportions de fibres cellulosiques et ligneuses dans la biomasse : le résidu *NDF* correspond aux fibres totales, la proportion d'hémicellulose(s) peut être estimée par la différence *NDF-ADF*, tandis que la proportion de cellulose peut être estimée par la différence *ADF-ADL*. Enfin, le résidu *ADL* correspond à la proportion de lignine.

Les drêches de cassis contiennent aussi une quantité non négligeable de protéines et de lipides (respectivement 16,9 % et 14,8 % de la matière sèche), ainsi qu'une faible quantité de cendres. Enfin, la matière sèche des drêches est aussi constituée d'une faible proportion de « glucides assimilables ». Ceux-ci correspondent aux mono- et oligosaccharides, calculés par différence à 100 %. Le Tableau 4-1 donne des informations globales sur la composition des drêches de cassis. Il est toutefois nécessaire de connaître plus en détail la composition moléculaire de la ressource, dans le but de choisir des molécules modèles représentatives.

1.1.1. Sélection de monomères modèles des fibres

Comme décrit au paragraphe précédent, la mesure des fractions *NDF-ADF-ADL* des fibres de la biomasse permet d'en estimer les teneurs en cellulose, hémicelluloses et lignine. Ces valeurs sont rapportées dans le Tableau 4-2.

Tableau 4-2. Estimation de la composition des fibres des drêches de cassis à partir des résultats de l'analyse selon la norme NF V18-122 [296]

Cellulose <i>ADF-ADL</i> (% M.S.)	Hémicelluloses <i>NDF-ADF</i> (% M.S.)	Lignine <i>ADL</i> (% M.S.)
18,2	8,8	34,6

Le Tableau 4-2 montre que les fibres composant les drêches de cassis sont majoritairement formées de lignine, et dans une moindre proportion de cellulose et d'une faible quantité d'hémicelluloses. La forte contribution de la lignine à la teneur en fibres peut partiellement s'expliquer par la présence d'autres molécules phénoliques dans les baies de cassis (tannins, flavonoïdes...). En effet, ces molécules viennent s'adsorber sur les parois lors du pressage des baies. Elles polymérisent ensuite par oxydation, formant des polyphénols difficiles à distinguer de la lignine. Afin de représenter la lignine, la molécule de guaiacol a été choisie en tant que monomère modèle, car l'unité guaiacyle a déjà été identifiée comme constitutive de la lignine de cassis [324]. De plus, ce composé possède une structure dotée de groupements caractéristiques de la lignine (Figure 4-1).

Afin de représenter la cellulose, son monomère constitutif a été sélectionné : le glucose. Ce monosaccharide pourra également être utilisé pour les hémicelluloses. En effet, le cassis fait partie de la classe des dicotylédones, dont les hémicelluloses majoritaires sont des xyloglucanes : squelettes d'unités de glucose reliées par des liaisons

osidiques β -1,4, substituées par d'autres monosaccharides comme le xylose [325,326]. De plus, les réactions des monosaccharides (hexoses ou pentoses) dans les conditions hydrothermales sont très similaires [136,137]. Ce point sera vérifié par l'étude de la conversion hydrothermale du xylose au paragraphe 2.1.

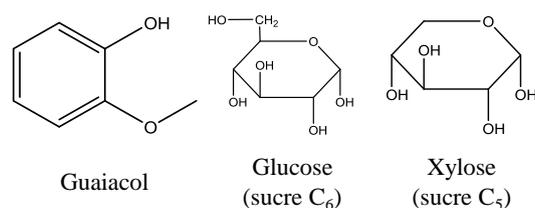


Figure 4-1. Monomères modèles sélectionnés pour représenter les fibres des drêches de cassis

1.1.2. Sélection de monomères modèles des protéines

Comme l'a montré le Tableau 4-1, les protéines représentent 16,9 % de la matière sèche des drêches de cassis. Afin de choisir le monomère modèle le plus représentatif de la ressource, la composition des protéines des drêches de cassis a été caractérisée par la réalisation d'un profil d'acides aminés, représenté en Figure 4-2. La figure ci-dessous montre que l'acide glutamique est l'acide aminé majoritaire dans les protéines des drêches de cassis, suivi de l'acide aspartique. Ces résultats sont en accord avec d'autres caractérisations du cassis [327], et placent ces deux molécules comme de bons candidats au rôle de molécules modèles. Les deux acides aminés ont des structures très proches, et l'acide glutamique, majoritaire, est retenu comme monomère modèle des protéines des drêches de cassis.

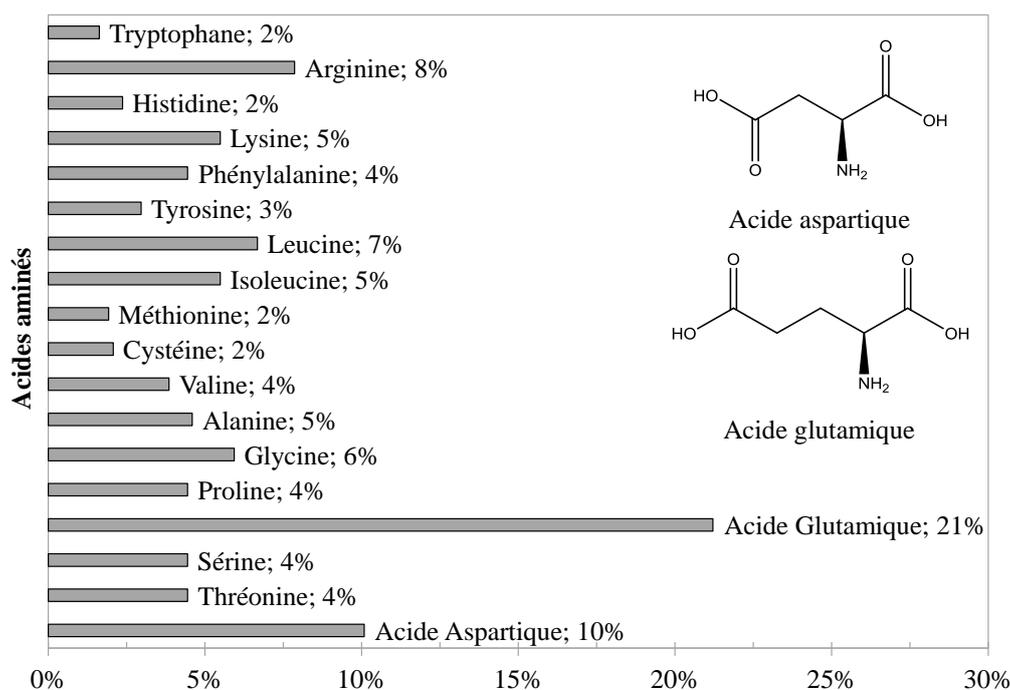


Figure 4-2. Profil des acides aminés constitutifs des protéines des drêches de cassis

1.1.3. Sélection de monomères modèles des lipides

D'après le Tableau 4-1, les lipides représentent environ 14,8 % de la matière sèche des drêches de cassis. Afin de représenter ces lipides par un monomère modèle, leur composition a été caractérisée grâce à un profil de lipides, représenté en Figure 4-3. D'après ce profil, l'acide linoléique (acide gras polyinsaturé de formule $C_{18}H_{32}O_2$) contribue à lui seul à près de la moitié des acides gras totaux de la biomasse. L'acide linoléique a donc été choisi en tant que monomère modèle des lipides contenus dans les drêches de cassis.

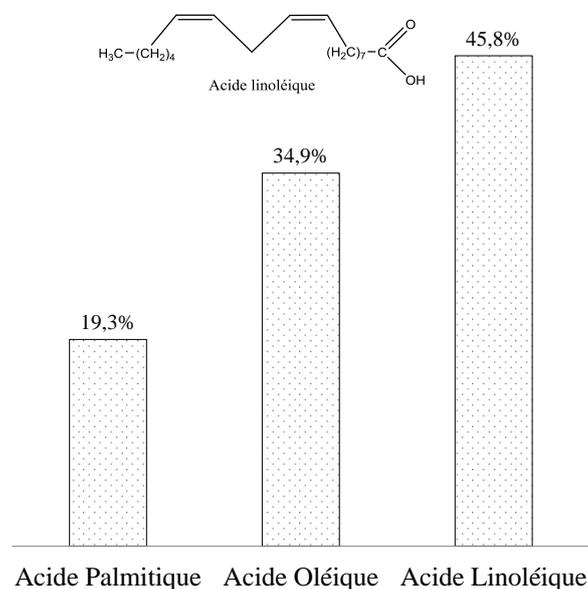


Figure 4-3. Profil des acides gras constitutifs des lipides des drêches de cassis

1.1.4. Résumé des monomères modèles choisis

La caractérisation des drêches de cassis a mené à la sélection de plusieurs monomères modèles, résumés dans le Tableau 4-3.

Tableau 4-3. Résumé des monomères modèles sélectionnés pour représenter les drêches de cassis

Constituant de la biomasse	Monomère(s) modèle(s)
Cellulose-Hémicelluloses-Sucres	Glucose - Xylose
Protéines	Acide glutamique
Lignine	Guaiacol
Lipides	Acide linoléique

1.2. Choix des points expérimentaux : rappel des plans d'expériences de mélange

L'objectif de l'étude de la conversion hydrothermale de composés modèles de la biomasse est de pouvoir expliquer les observations faites sur le cas réel des drêches de cassis. Afin de maximiser les informations en

minimisant le nombre d'expériences à réaliser, une méthodologie expérimentale basée sur des plans d'expériences de mélange a été mise en œuvre. Cette méthodologie est décrite en détail dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Les deux types de plans de mélange utilisés dans ce travail sont rappelés dans le Tableau 4-4 : ils permettent de définir les points expérimentaux utilisés pour étudier la conversion hydrothermale des composés modèles seuls et en mélange.

Tableau 4-4. Plan de mélange en réseaux (Scheffe (4,2)) et plan de mélange axial pour l'étude de la conversion hydrothermale de quatre monomères modèles

		Compositions (%)				
		X ₁ Glucose	X ₂ Acide glutamique	X ₃ Guaiacol	X ₄ Acide linoléique	
Plan de mélange axial + mélanges binaires	Plan de mélange en réseaux (Scheffe (4,2))	Composés purs	100,0	0,0	0,0	0,0
			0,0	100,0	0,0	0,0
			0,0	0,0	100,0	0,0
			0,0	0,0	0,0	100,0
		Mélanges binaires	50,0	50,0	0,0	0,0
			50,0	0,0	50,0	0,0
			50,0	0,0	0,0	50,0
			0,0	50,0	50,0	0,0
	0,0		50,0	0,0	50,0	
	0,0		0,0	50,0	50,0	
	Plan de mélange axial + mélanges binaires	Mélanges ternaires	0,0	33,3	33,3	33,3
			33,3	0,0	33,3	33,3
			33,3	33,3	0,0	33,3
			33,3	33,3	33,3	0,0
		Point « central » (mélange quaternaire équiproportion)	25,0	25,0	25,0	25,0
		Points « axiaux » (mélanges quaternaires)	62,5	12,5	12,5	12,5
			12,5	62,5	12,5	12,5
			12,5	12,5	62,5	12,5
			12,5	12,5	12,5	62,5

2. Conversion hydrothermale des monomères modèles

Ce paragraphe présente les résultats de la conversion hydrothermale des monomères modèles individuels. Les conditions opératoires sont une température de 300 °C, un temps de palier de 60 min et une teneur massique de 15 % de composé modèle dans le mélange. Ces monomères modèles ont été convertis en absence et en présence de NaOH (rapport massique NaOH / Composé modèle = 10 %).

2.1. Conversion hydrothermale de monosaccharides : glucose et xylose

2.1.1. Rendements

Les rendements des produits obtenus par conversion hydrothermale du glucose et du xylose, monosaccharides modèles de l'étude, sont présentés en Figure 4-4. Les deux molécules présentent une réactivité très similaire en terme de distribution massique des phases, ce qui confirme les observations de la littérature [46,56,136,137]. Bien qu'ils n'aient pas été mesurés faute d'outils analytiques adaptés, il est possible d'estimer que les conversions des monosaccharides dans les conditions de l'étude sont totales. Par exemple, Cantero *et al.* [328] rapportent une conversion totale du glucose en 40 secondes à une température de 300 °C.

En absence de NaOH, la conversion hydrothermale des monosaccharides génère principalement des composés organiques solubles en phase aqueuse et une quantité importante de char, autour de 40 % de la matière initiale. L'ajout de NaOH dans le milieu réactionnel impacte assez fortement la conversion hydrothermale du glucose et du xylose, avec notamment une nette amélioration du rendement en bio-huile au détriment du char. Biller et Ross [56] et Yin et Tan [46] rapportent les mêmes observations pour la conversion hydrothermale de cellulose, respectivement en présence de Na_2CO_3 et de NaOH. Cet effet de l'ajout d'hydroxyde de sodium a également été observé au chapitre 3, pour la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis : les conditions basiques permettent à la fois de limiter le rendement de char, d'améliorer le rendement de bio-huile et de solubiliser la matière organique en phase aqueuse.

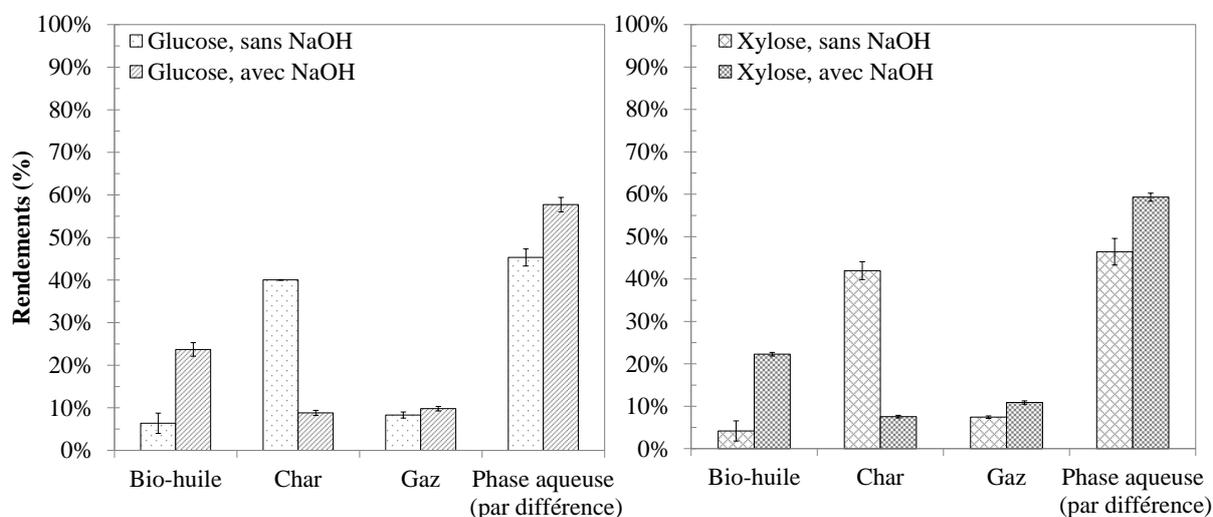


Figure 4-4. Rendements massiques des produits de conversion hydrothermale du glucose et du xylose en absence et en présence de NaOH (300 °C, 60 min)

2.1.2. Identification des produits de réaction par analyse GC-MS

La Figure 4-5 présente les chromatogrammes de l'analyse GC-MS des phases aqueuses et bio-huiles issues de la conversion hydrothermale des deux monosaccharides étudiés. Le glucose et le xylose sont très réactifs dans les conditions de l'étude, comme l'illustre la complexité des chromatogrammes ci-dessous. Compte tenu du grand nombre de produits, l'occurrence effective d'un composé a été considérée lorsque l'aire du pic correspondant représentait au minimum 0,5% de celle du composé majoritaire.

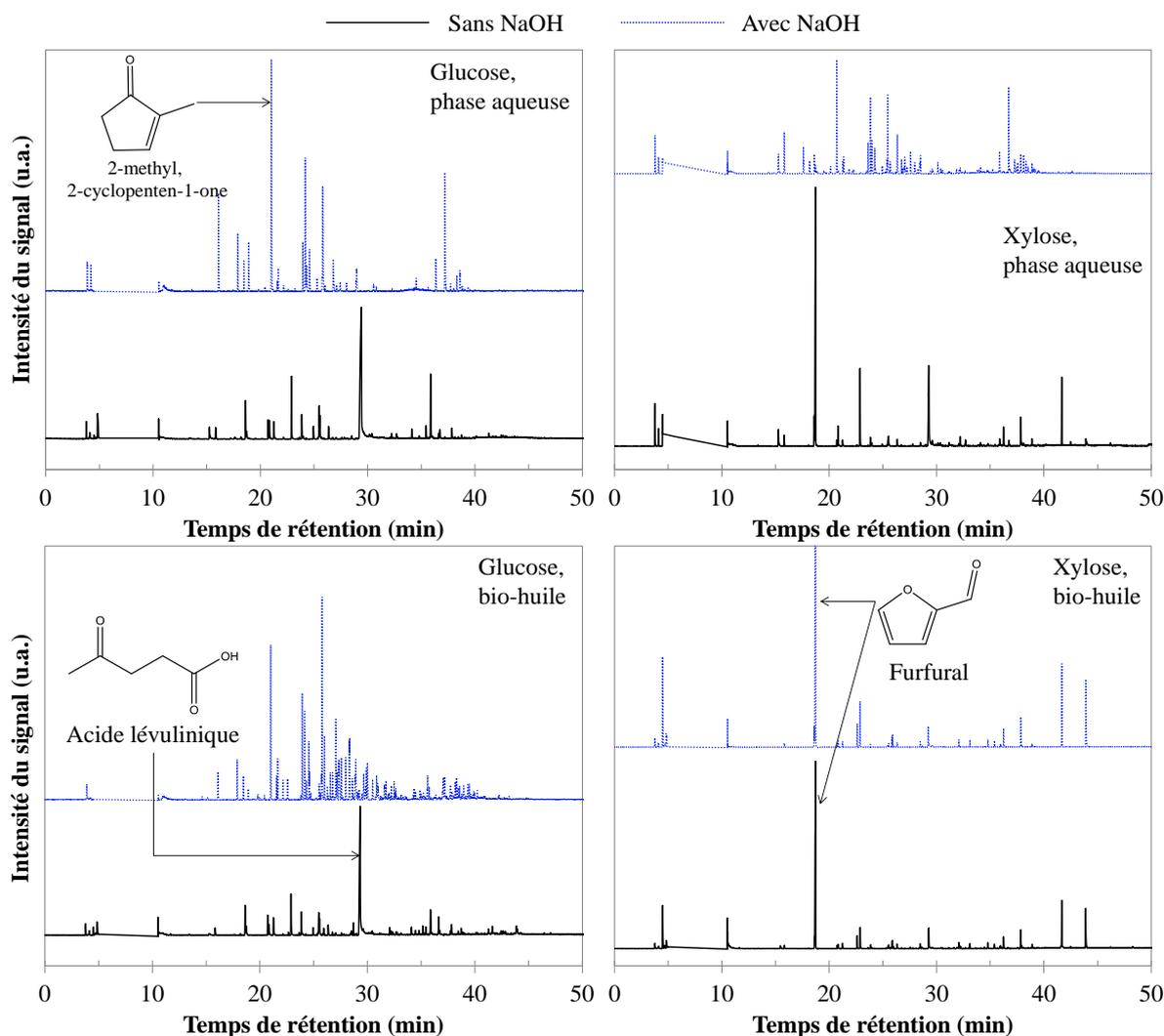


Figure 4-5. Chromatogrammes de l'analyse GC-MS des phases aqueuses et des bio-huiles issues de la conversion hydrothermale de glucose et de xylose à 300 °C pendant 60 min en absence et en présence de NaOH.

La conversion hydrothermale du glucose en absence de NaOH conduit principalement à la formation d'acide lévulinique, représentant près de la moitié de l'aire totale des pics. Cet acide est le produit d'une succession de réactions de dégradation du 5-(Hydroxyméthyl)furfural (*5-HMF*), lui-même issu de la déshydratation du glucose [136]. Au contraire, la conversion hydrothermale du glucose en présence de NaOH produit majoritairement le 2-méthyl, 2-cyclopenten-1-one. Le produit majoritaire est différent dans le cas du xylose, puisque la conversion hydrothermale de ce monosaccharide conduit à la présence majoritaire de furfural dans les produits de réaction, y

compris en milieu basique. Le furfural est issu de la déshydratation du xylose, via un intermédiaire xylulose [137]. D'autres produits sont également formés par conversion hydrothermale des monosaccharides, notamment des dérivés phénoliques issus de réactions de déshydratation (ex : phénol, hydroquinone) [76], d'autres acides organiques (formique, acétique, propanoïque et lactique), des cétones linéaires (ex : 2,5-hexanedione, 3,6-heptanedione) et cycliques (dérivés de cyclopenten-1-one et de cyclopentanone), ainsi que des dérivés furaniques (dont le furfural) et quelques hydrocarbures aromatiques (cycles benzéniques substitués, dérivés de type benzofurane et type indanone). L'identification des composés est donnée dans l'annexe G de ce manuscrit.

A partir des composés identifiés, la Figure 4-6 propose une classification des produits de conversion hydrothermale du glucose et du xylose en plusieurs catégories de molécules, représentant au minimum 95 % de l'aire totale des pics détectés.

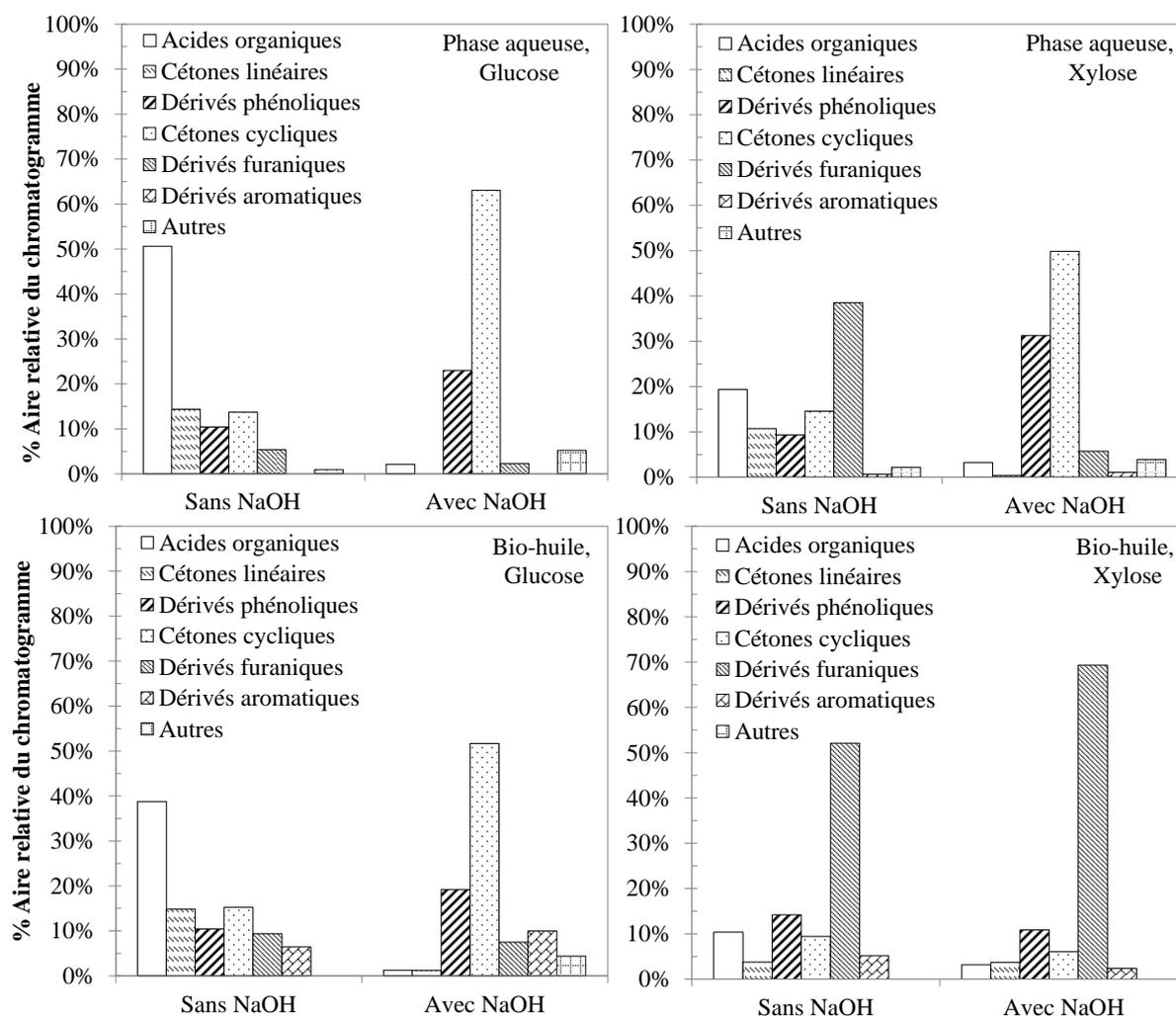


Figure 4-6. Principales familles de produits de la conversion hydrothermale du glucose et du xylose en absence et en présence de NaOH

Bien que les aires relatives varient, la Figure 4-6 permet d'observer que les composés de dégradation des deux monosaccharides modèles sont de même nature chimique, et beaucoup de composés sont détectés dans les deux phases. Comme l'illustrent les chromatogrammes de la Figure 4-5, les bio-huiles se caractérisent tout de

même par un contenu plus important en composés lourds, dont des hydrocarbures aromatiques absents des phases aqueuses.

La conversion hydrothermale du glucose en absence de NaOH conduit principalement à la formation d'acides organiques, et en plus faibles proportions à la présence de cétones linéaires, dérivés phénoliques, cétones cycliques et dérivés furaniques. L'ajout d'hydroxyde de sodium dans le milieu affecte de façon non négligeable la conversion du glucose. En effet, la composition des produits de réaction se trouve alors dominée par les cétones cycliques, principalement dérivées de la cyclopentènone. Une augmentation de la proportion des dérivés phénoliques est aussi notable, tandis que la proportion d'acides organiques diminue largement. Ceci peut être le fait du passage des acides organiques sous forme d'ions carboxylates en présence de NaOH, comme déjà décrit au chapitre 3, qui en empêcherait l'extraction par l'acétate d'éthyle préalable à l'analyse GC-MS. Dans le cas du xylose, les mêmes observations que pour le glucose sont valables concernant la phase aqueuse (ex : réduction des cétones linéaires au profit des cétones cycliques). Cependant, les tendances sont moins claires du fait de l'importante sélectivité envers le furfural. En particulier, le furfural domine la composition de la bio-huile en absence et en présence de NaOH.

Les conditions de pH influent donc sur les chemins réactionnels de dégradation hydrothermale des monosaccharides. Yin et Tan [46] suggèrent notamment que la conversion hydrothermale de cellulose en milieu acide ou neutre se caractérise principalement par la déshydratation des sucres, menant à la formation de composés furaniques (*5-HMF*, furfural) susceptibles de repolymériser pour former du char. Au contraire, des conditions basiques favoriseraient la solubilisation de la matière organique en phase aqueuse, sous la forme d'acides organiques solubilisés en ions carboxylates, ainsi que d'aldéhydes et cétones à courtes chaînes (2 à 6 atomes de carbone). Les travaux d'Aida [136,137] ont montré que la formation d'aldéhydes et cétones provenaient de réactions de rétro-aldolisation des monosaccharides. La dégradation de ces intermédiaires via des réactions d'oxydation partielle et de condensation mènent à la formation d'acides organiques dans le milieu réactionnel [136,137,329]. Enfin, la dégradation des acides organiques peut mener à la formation de gaz [46].

Les observations expérimentales rapportées dans ce paragraphe semblent confirmer les résultats de la littérature. En effet, la Figure 4-6 montre la formation préférentielle de cétones cycliques en milieu basique, notamment au détriment des cétones linéaires. Ceci correspond à une voie réactionnelle d'aldolisation intramoléculaire des cétones linéaires, favorisée en conditions basiques. Un exemple de cette réaction est par exemple l'aldolisation intramoléculaire du 2,5-hexanedione pour former le 3-méthyl, 2 cyclopenten-1-one [330]. La formation de cétones cycliques par condensation des composés issus de la rétro-aldolisation des monosaccharides a également été proposée dans le travail de Barbier [329]. La formation préférentielle de cétones cycliques en milieu basique permet d'apporter des éléments d'explication à l'amélioration du rendement de bio-huile en conditions basiques (Figure 4-4). En effet, les cétones cycliques sont moins solubles dans l'eau que les cétones linéaires, et se retrouvent donc préférentiellement dans la bio-huile.

La Figure 4-6 montre aussi une augmentation notable de la proportion de dérivés phénoliques dans la composition des produits en présence de NaOH. Ces composés sont principalement issus de l'hydrolyse des dérivés furaniques, via l'intermédiaire 1,2,4-benzenetriol [76,136,137]. Ce résultat peut paraître surprenant, car les réactions de formation des dérivés furaniques sont défavorisées en milieu basique [46]. Deux hypothèses peuvent cependant venir clarifier cette apparente contradiction. Premièrement, la Figure 4-4 montre une nette

diminution du rendement de char en présence de NaOH, témoignant d'une inhibition des réactions de repolymérisation : les composés phénoliques restent alors préférentiellement sous formes monomériques ou de dimères en phase aqueuse et dans la bio-huile. Cette hypothèse est supportée par le fait que la présence d'ions hydroxyde en solution permet la neutralisation de certains intermédiaires de polymérisation, tels que les acides carboxyliques. Ces derniers peuvent en effet participer à la formation de structures aromatiques polycycliques par acylation sur des cycles aromatiques menant à des dérivés de type indanones [329], ou encore par des réactions d'estérification avec les groupements hydroxyles présents dans le char [107]. Neutralisés en phase aqueuse sous forme de carboxylates de sodium par l'action de NaOH, les acides carboxyliques ne peuvent alors plus participer à ces réactions. Deuxièmement, il est possible que le chemin de formation des dérivés phénoliques soit différent en milieu basique. En particulier, des voies dites d'*aromatization indirecte*, par des mécanismes concertés de type Diels-Alder, ont été suggérées pour expliquer la formation de cycles aromatiques à partir de produits de fragmentation des monosaccharides [329,331]. Cette hypothèse permettrait de concilier la favorisation des réactions de rétro-aldolisation en milieu basique et la plus grande proportion de dérivés phénoliques observée. Dans le paragraphe suivant, l'ensemble des observations de ce paragraphe est récapitulé pour aboutir à un schéma réactionnel de la conversion hydrothermale des monosaccharides.

2.1.3. Proposition de schéma réactionnel de la conversion hydrothermale du glucose et du xylose

La Figure 4-7 propose un schéma réactionnel de la conversion hydrothermale du glucose et du xylose, élaboré à partir de nos observations expérimentales et des travaux de la littérature évoqués au paragraphe précédent.

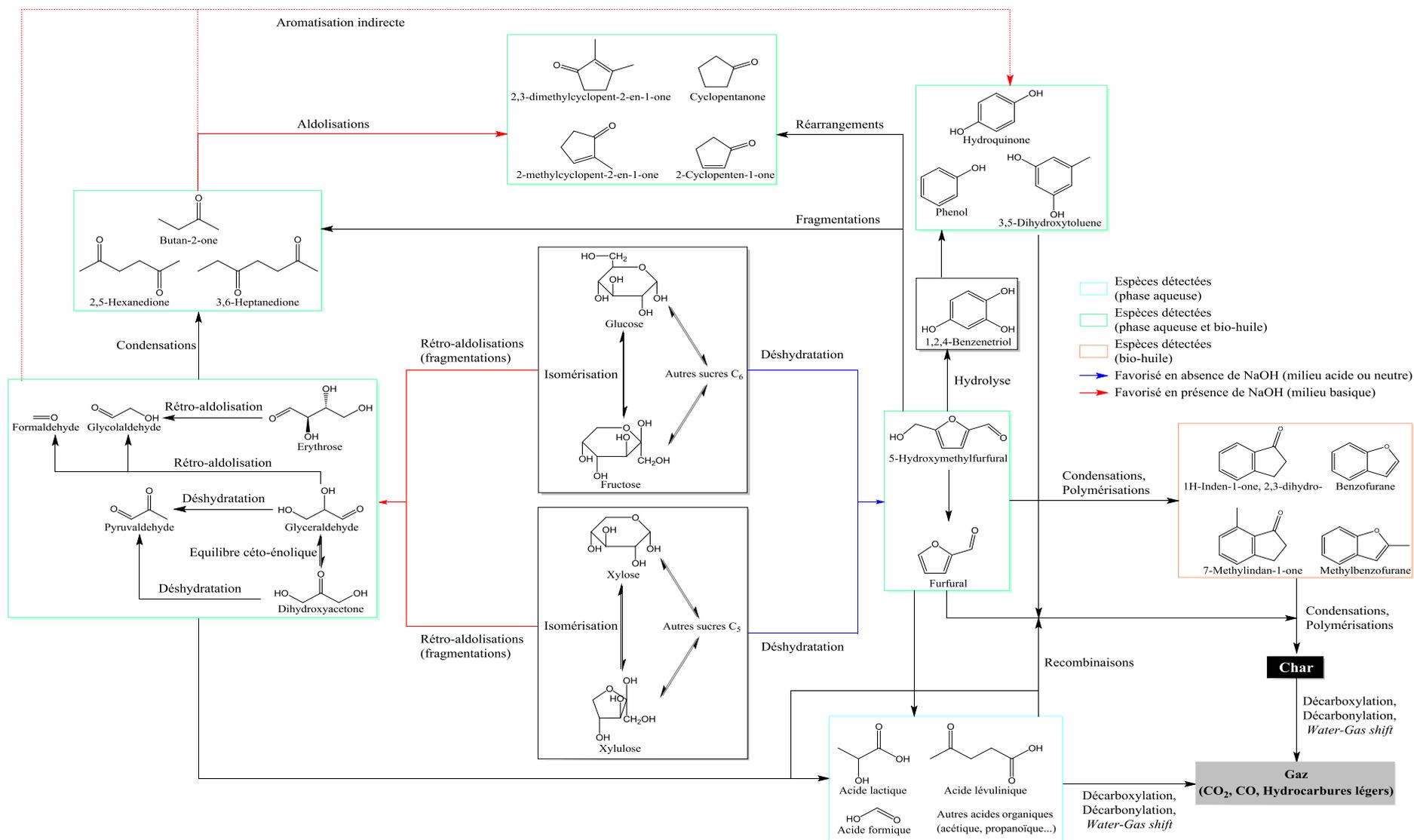


Figure 4-7. Schéma réactionnel de la conversion hydrothermale du glucose et du xylose à partir des observations expérimentales et de la littérature

[76,132,136,137,329,331]

2.2. Conversion hydrothermale d'un acide aminé : l'acide glutamique

2.2.1. Rendements

La Figure 4-8 présente les rendements des produits obtenus par conversion hydrothermale de l'acide glutamique. Dans les conditions de l'étude, l'acide glutamique est principalement converti vers des composés organiques solubles en phase aqueuse. Une faible quantité de gaz est également formée. L'ajout de NaOH au milieu réactionnel change assez peu les rendements globaux : seule une légère diminution du rendement de gaz est observée, qui peut probablement être attribuée à la dissolution d'une quantité plus importante de CO₂ dans la phase aqueuse du fait d'un milieu plus basique.

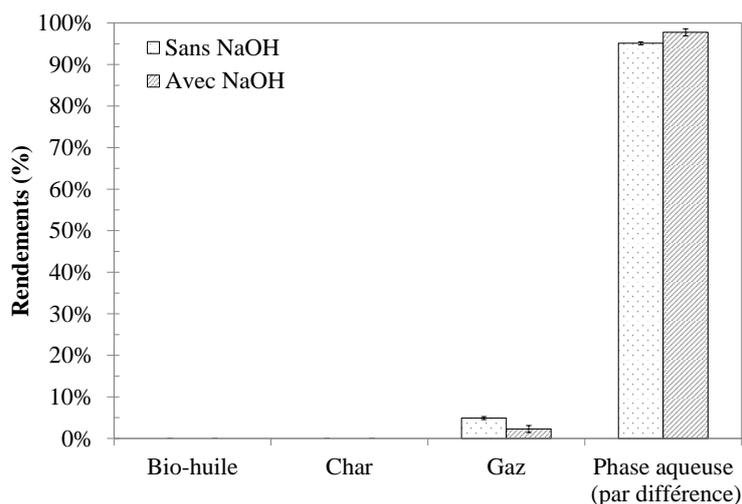


Figure 4-8. Rendements massiques des produits de conversion hydrothermale de l'acide glutamique en absence et en présence de NaOH (300 °C, 60 min)

2.2.2. Identification et quantification des produits de réaction

La Figure 4-9 présente les chromatogrammes de l'analyse GC-MS des phases aqueuses issues de la conversion hydrothermale de l'acide glutamique. Cette analyse permet d'identifier deux produits principaux de réaction : la butyrolactone à un temps de rétention de 24,3 min et le 2-pyrrolidone (aussi appelé butyrolactame) à un temps de rétention de 29,2 min. Quelques espèces minoritaires sont aussi détectées, telles que le 1-propyl, 2-pyrrolidinone (temps de rétention = 30,8 min) ou le N-propylsuccinimide (temps de rétention = 31,8 min). L'analyse GC-MS ne montre pas de changement important des produits de réaction lorsque de l'hydroxyde de sodium est ajouté au milieu réactionnel, seuls les pics minoritaires semblant disparaître.

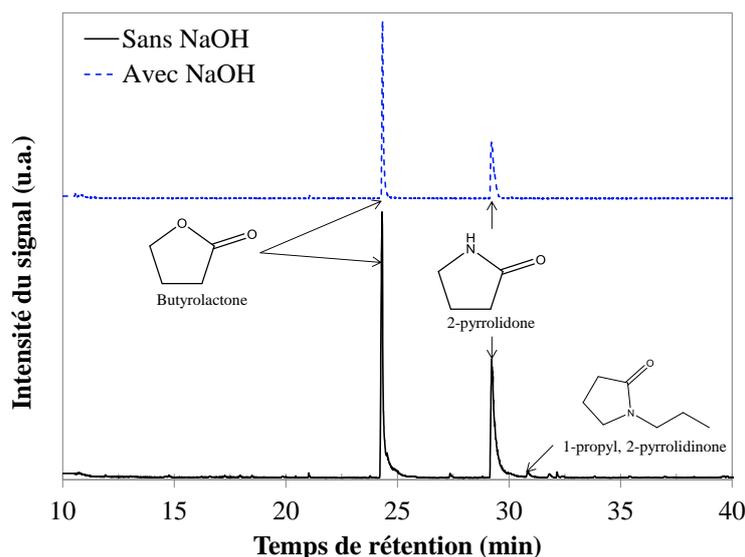


Figure 4-9. Chromatogrammes de l'analyse GC-MS de la phase aqueuse issue de la conversion hydrothermale de l'acide glutamique en absence et en présence de NaOH (300 °C, 60 min)

L'analyse de la phase aqueuse par HPLC-UV permet de quantifier les deux composés identifiés par l'analyse GC-MS. La quantification de la butyrolactone est cependant assez difficile, du fait de la mauvaise réponse de ce composé au détecteur UV. La Figure 4-10 présente les chromatogrammes de cette analyse. Un certain nombre de changements dans l'allure de ces chromatogrammes est remarquable, ce qui implique que des produits différents sont produits en fonction des conditions de pH du milieu réactionnel. Cependant, le détecteur UV ne permet pas l'identification de ces pics : faute d'équipement adapté, ces composés n'ont donc pas pu être identifiés.

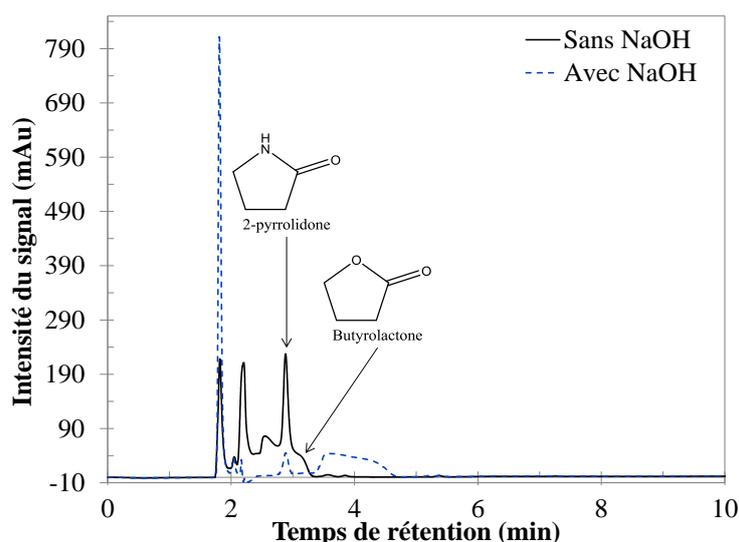


Figure 4-10. Chromatogrammes de l'analyse par HPLC-UV de la phase aqueuse issue de la conversion hydrothermale de l'acide glutamique en absence et en présence de NaOH (300 °C, 60 min)

Le pH de la phase aqueuse après la conversion hydrothermale de l'acide glutamique en absence de NaOH a été mesuré à 2,7 (pH avant réaction : 3,2). Cette mesure laisse penser qu'une quantité non négligeable d'acides organiques a été formée. Cette hypothèse s'est vue confirmée par l'analyse de la phase aqueuse par

chromatographie ionique, dont les chromatogrammes sont présentés en Figure 4-11. Cette analyse montre que quelques acides organiques sont formés par la conversion hydrothermale de l'acide glutamique : acide pyroglutamique, acide formique, acide acétique et acide propanoïque. L'analyse de la phase aqueuse par chromatographie ionique ne montre qu'un changement mineur des produits de réaction lorsque de l'hydroxyde de sodium est ajouté au milieu réactionnel : seuls quelques acides minoritaires ne sont plus détectés.

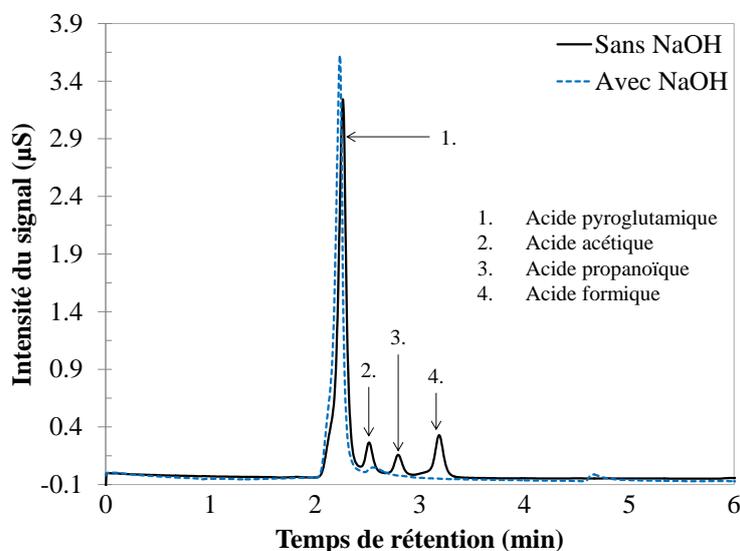


Figure 4-11. Chromatogrammes de l'analyse par chromatographie ionique de la phase aqueuse issue de la conversion hydrothermale de l'acide glutamique en absence et en présence de NaOH (300 °C, 60 min)

Le Tableau 4-5 propose un résumé de la conversion hydrothermale de l'acide glutamique en termes de sélectivités molaires. Bien que l'acide glutamique n'ait pas pu être quantifié faute d'équipement adapté, il est probable que sa conversion soit importante, voire totale. En effet, celle-ci peut dépasser les 90% à 250 °C [332], et le Tableau 4-5 montre que la somme des sélectivités des produits quantifiés est proche de 100 %.

Tableau 4-5. Sélectivités des produits de conversion hydrothermale de l'acide glutamique (300 °C, 60 min)

Acide glutamique	Produits	
	Sans NaOH	Avec NaOH
Butyrolactone	1,6%	4,3%
2-pyrrolidone	12,9%	3,0%
Acide pyroglutamique	70,1%	76,7%
Acide formique	8,9%	0,0%
Acide acétique	8,2%	4,9%
Acide propanoïque	6,6%	0,2%
Total	108,3%	89,1%

Les résultats montrent que la conversion hydrothermale de l'acide glutamique génère principalement des acides organiques, en particulier l'acide pyroglutamique. Ce résultat est en accord avec la littérature [332]. L'ajout de NaOH dans le milieu réactionnel est responsable d'une diminution de la sélectivité en 2-pyrrolidone, et de l'augmentation des sélectivités de l'acide pyroglutamique et de la butyrolactone. Enfin, les autres acides organiques voient leur sélectivité diminuer. Le Tableau 4-5 montre que les produits quantifiés ne suffisent pas à expliquer totalement la conversion hydrothermale de l'acide glutamique en présence de NaOH. En effet, la

somme des sélectivités n'atteint pas les 100 %. La Figure 4-10 montre l'apparition de nouveaux pics non identifiés en HPLC-UV pouvant expliquer cette observation, du fait d'une diversification des produits de réaction. A partir des observations expérimentales faites dans ce paragraphe, un schéma réactionnel de la conversion hydrothermale de l'acide glutamique est proposé dans le paragraphe suivant.

2.2.3. Proposition de schéma réactionnel de la conversion hydrothermale de l'acide glutamique

Ce paragraphe propose en Figure 4-12 un schéma réactionnel global de la conversion hydrothermale de l'acide glutamique dans les conditions de l'étude, basé sur les observations expérimentales présentées précédemment ainsi que sur des résultats de la littérature. La revue de la bibliographie réalisée au chapitre 1 a montré que les deux principales réactions des acides aminés dans les conditions hydrothermales sont la désamination et la décarboxylation [189]. Couplées aux réactions de déshydratation, ces deux réactions peuvent expliquer la formation de butyrolactone et de 2-pyrrolidone à partir d'acide glutamique, comme l'illustre la Figure 4-12. La cyclisation de l'acide glutamique pour former l'acide pyroglutamique est une réaction relativement classique, décrite précédemment comme une des réactions prédominantes de l'acide glutamique en conditions hydrothermales [332–334]. La formation de 2-pyrrolidone à partir de l'acide pyroglutamique a lieu par décarboxylation de ce dernier : Povoledo et Vallentyne [334] rapportent qu'il s'agit d'une réaction plus lente que la cyclisation de l'acide glutamique en acide pyroglutamique. La formation de butyrolactone peut s'expliquer par l'existence d'un intermédiaire issu de la désamination et de la décarboxylation de l'acide glutamique : il s'agit de l'acide hydroxybutyrique, dont l'estérification intramolécule permet de former la butyrolactone [335]. Enfin, le 2-pyrrolidone peut aussi être formé à partir de butyrolactone, par réaction avec NH_3 [336]. Liao et Tuemmler [336] ont également proposé que le 2-pyrrolidone puisse être formé à partir de succinimide. Le Tableau 4-5 a mis en évidence une baisse de la sélectivité de certains produits en conditions basiques : ceci peut être lié à d'autres chemins réactionnels suivis par les intermédiaires réactionnels. Les ions hydroxyde OH^- peuvent neutraliser certaines fonctions acides carboxyliques, stabilisant alors les intermédiaires sous forme anionique. De plus, la butyrolactone peut subir une ouverture de cycle par attaque nucléophile d'un ion OH^- , inhibant alors la formation de 2-pyrrolidone.

Des études de réactivité de l'acide glutamique en conditions hydrothermales ont été rapportées dans le domaine de la géochimie, mettant en évidence la formation d'acides organiques [332,333]. Ces réactions ont aussi été observées par Sato *et al.* [189], par désamination(s) et décarboxylation(s) d'acides aminés. Pour les expériences rapportées dans ce travail, les acides formique, acétique et propanoïque ont été détectés, dans de plus faibles proportions que l'acide pyroglutamique. L'acide glutamique peut aussi donner lieu à la formation d'acide succinique, comme rapporté à 250 °C par Lee *et al.* [332] mais non observé dans ce travail. Cette réaction est décrite par les auteurs comme une décarboxylation oxydative de l'acide α -cétoglutarique, lui-même produit par l'enchaînement de trois réactions: désamination de l'acide glutamique, hydratation et enfin déshydrogénation. La formation d'acide α -cétoglutarique peut être également expliquée par une étape de désamination oxydative de l'acide glutamique, évoquée par Sato *et al.* [189] pour le cas d'un autre acide aminé (alanine).

La Figure 4-12 propose des chemins réactionnels permettant d'expliquer les observations expérimentales, en introduisant des réactions et des intermédiaires réactionnels observés et/ou proposés par Sato *et al.* [189] pour

différents acides aminés (acide aspartique, sérine, phénylalanine, leucine et alanine), ainsi que par Lee *et al.* [332] pour l'acide glutamique. Le chemin réactionnel privilégié dans les conditions de cette étude est celui de la formation d'acide pyroglutamique par déshydratation de l'acide glutamique. Une voie supplémentaire de formation du 2-pyrrolidone est également proposée, à partir de la dégradation de l'acide succinique, formant un intermédiaire succinimide. Le succinimide peut également subir des réactions d'alkylation en présence d'amines [337]. Enfin, la formation du 1-propyl, 2-pyrrolidone, observé en tant qu'espèce minoritaire dans la Figure 4-9, peut s'expliquer par une réaction d'interaction entre la butyrolactone et la propylamine. En effet, cette réaction est utilisée dans la production du N-méthyl, 2 pyrrolidone, à partir de butyrolactone et de méthylamine, dans des conditions de température et de pressions proches de celles de notre étude [338].

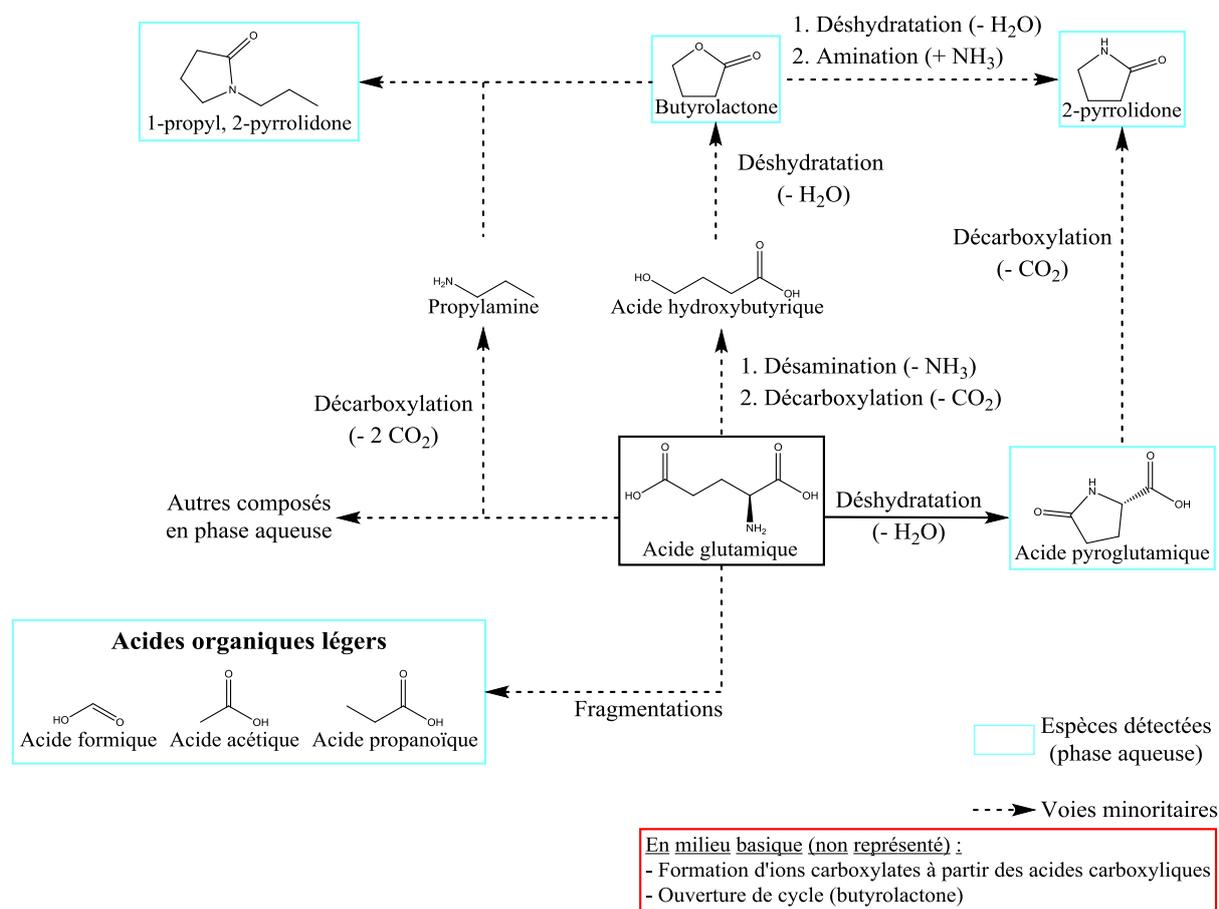


Figure 4-12. Schéma réactionnel de la conversion hydrothermale de l'acide glutamique (300 °C, 60 min) à partir des observations expérimentales et de la littérature [189,332–334,337,338]

2.3. Conversion hydrothermale d'un monomère méthoxyphénol : le guaiacol

2.3.1. Rendements

La Figure 4-13 présente les rendements de conversion hydrothermale du guaiacol, monomère modèle de la lignine. Dans les conditions de l'étude, la conversion hydrothermale du guaiacol en l'absence de NaOH génère deux phases liquides : une phase aqueuse chargée en composés organiques, ainsi qu'une phase organique dense de couleur brune, contenant la majorité de la matière organique de départ. Ni gaz, ni char ne sont récupérés. En présence de NaOH, un changement important est observé, car une seule phase liquide homogène est obtenue (identifié comme un rendement de 100 % de phase aqueuse sur la Figure 4-13). Ici, des conditions basiques favorisent encore la solubilisation de la matière organique en phase aqueuse, à l'image des observations faites au chapitre 3 sur la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis.

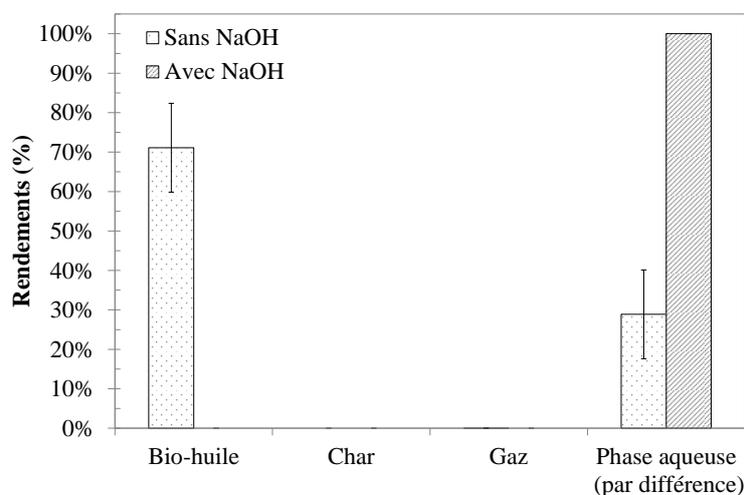


Figure 4-13. Rendements des produits de conversion hydrothermale du guaiacol en absence et en présence de NaOH (300 °C, 60 min)

Comme l'illustrent les barres d'erreur, la récupération des produits de conversion hydrothermale du guaiacol posent beaucoup de problèmes expérimentaux. En effet, la phase aqueuse et la phase organique issues de la liquéfaction hydrothermale du guaiacol forment une émulsion difficilement séparable, impactant directement les bilans de masse.

2.3.2. Identification et quantification des produits de réaction

La Figure 4-14 présente les chromatogrammes de l'analyse GC-MS des phases aqueuses et organiques récupérées suite aux essais de conversion hydrothermale du guaiacol. Le guaiacol semble assez peu converti dans les conditions de l'étude, celui-ci restant le pic majoritaire. Ainsi, seuls quelques produits de conversion sont détectés par l'analyse GC-MS : le vétratole (1,2 diméthoxybenzène) en phase organique (temps de rétention = 28,2 min) et le catéchol en phase aqueuse (temps de rétention = 34,1 min) sont les deux principaux produits de conversion du guaiacol détectés. D'autres espèces minoritaires sont aussi détectées, telles que le phénol (temps

de rétention = 26,7 min) et l'ortho-crésol (temps de rétention = 28 min). Ces produits ont déjà été identifiés dans des études de conversion hydrothermale du guaiacol [153,165,339].

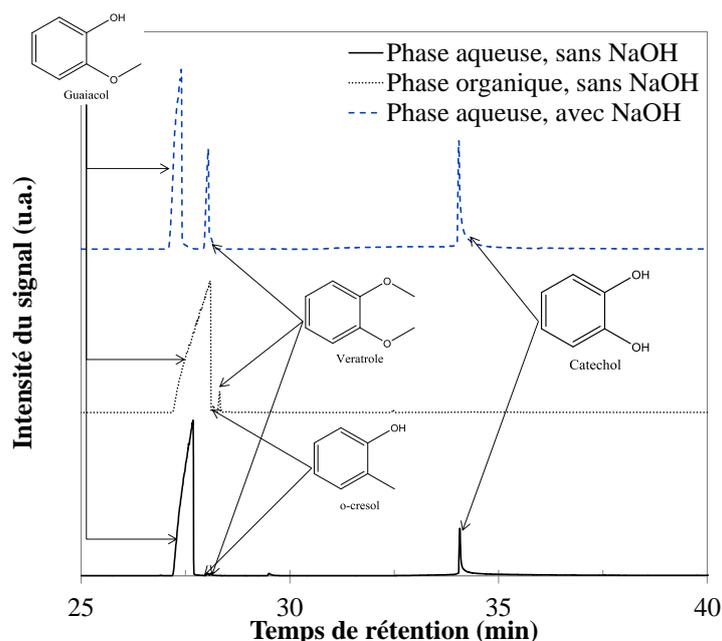


Figure 4-14. Chromatogrammes de l'analyse GC-MS des produits de conversion hydrothermale du guaiacol en absence et en présence de NaOH (300 °C, 60 min)

L'analyse de la phase aqueuse par HPLC-UV permet de quantifier les composés identifiés par l'analyse GC-MS. La Figure 4-15 présente les chromatogrammes de cette analyse, dont les résultats en termes de sélectivités molaires sont présentés dans le Tableau 4-6. Sur la Figure 4-15, le catéchol est identifié par deux pics : en effet, le standard de catéchol utilisé pour l'étalonnage en HPLC-UV montrait deux pics, probablement lié à un phénomène d'isomérisation.

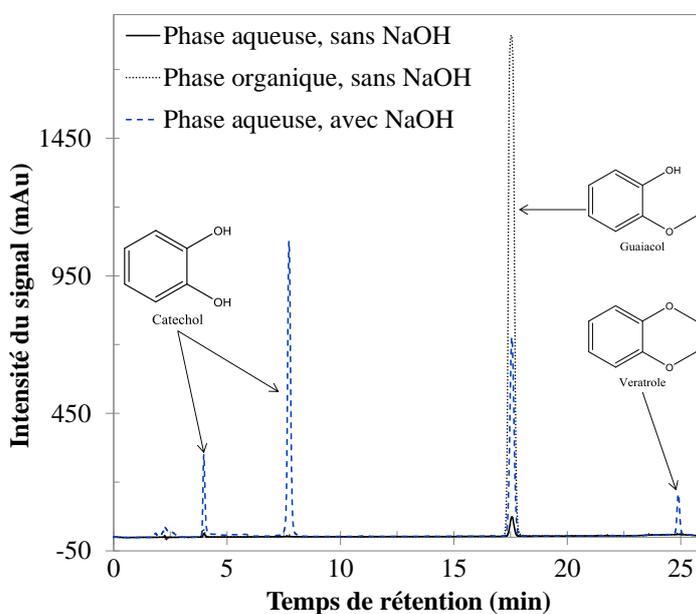


Figure 4-15. Chromatogrammes de l'analyse par HPLC-UV de la phase aqueuse issue de la conversion hydrothermale du guaiacol en absence et en présence de NaOH (300 °C, 60 min)

Tableau 4-6. Sélectivité molaire des produits de conversion hydrothermale du guaiacol (300 °C, 60 min)

	Catéchol	Vératrole	o-Crésol	Phénol	Conversion Guaiacol
Sans NaOH	0,004 %	0,04 %	0,5 %	0,0 %	15,4 %
Avec NaOH	0,3 %	1,4 %	0,0 %	0,1 %	87,6 %

Les résultats présentés dans le Tableau 4-6 sont cohérents avec la littérature. Par exemple, Wahyudiono *et al.* [339] rapportent une conversion du guaiacol inférieure à 4 % à 250 °C et un temps de réaction de 60 min. Dans le même temps, ils observent une sélectivité en catéchol de l'ordre de 1,2 %. Dans la présente étude, une meilleure conversion du guaiacol est obtenue, mais aussi une plus faible sélectivité envers le catéchol : l'augmentation de température de 250°C à 300°C peut être responsable d'une plus grande réactivité du guaiacol pour former d'autres produits, tels que le vératrole. La réactivité du guaiacol est largement activée par l'augmentation du pH : en présence de NaOH, la conversion du guaiacol est quasiment multipliée par 6. En particulier, une amélioration de la sélectivité en catéchol et en vératrole est observée. Cependant, les sélectivités ne permettent pas d'identifier les composés majoritaires de transformation.

Les résultats présentés dans le Tableau 4-6 montrent donc que les produits identifiés par l'analyse GC-MS représentent une très faible proportion des produits de réaction. Il est probable qu'une grande diversité de produits ait été formée dans des concentrations trop faibles pour être mesurées. C'est ce que suggère l'étalement du pic de catéchol sur la Figure 4-14. De plus, certains produits tels que le benzène, la 4-éthylacétophénone ou encore le carvéol ont été identifiés dans les produits de conversion hydrothermale du guaiacol à 350°C et 25 MPa par Yong et Matsumura [165]. Enfin, la formation d'espèces de haut poids moléculaire par condensation d'unités monomériques pourrait expliquer que nous n'ayons pas détecté tous les produits de conversion hydrothermale du guaiacol : bien que la formation de ces composés soit nettement favorisée dans le domaine supercritique [165], la concentration relativement élevée de guaiacol utilisée pour cette étude pourrait favoriser les réactions de condensation menant à des structures polyphénoliques (non analysables par les outils analytiques disponibles pour ce travail). C'est ce que suggère le brunissement de la phase organique observée au cours des essais de liquéfaction hydrothermale du guaiacol.

2.3.3. Proposition de schéma réactionnel de la conversion hydrothermale du guaiacol

Cette partie propose en Figure 4-16 un schéma réactionnel de la conversion hydrothermale du guaiacol à partir des observations des paragraphes précédents. Etant donné que les expériences présentées ici n'ont pas permis d'identifier les composés majoritaires de dégradation, le schéma de la Figure 4-16 s'appuie également sur des résultats de la littérature. Seules quelques études existent dans la littérature à ce sujet, majoritairement réalisées dans l'eau supercritique [153,161,340,341]. Seules deux études évoquent des conditions proches de celles présentées ici [165,339].

Dans les conditions hydrothermales, le guaiacol peut être converti en catéchol et méthanol par deux voies. La première, plutôt favorisée dans le domaine sous-critique, est une réaction d'hydrolyse selon un mécanisme ionique. La première étape de l'hydrolyse est une protonation du groupement méthoxy qui peut se faire par l'action directe de H⁺, ou par H₂O en libérant OH⁻ [342]. Par la suite, cet ion hydroxyde peut se recombinaison avec le fragment CH₃⁺ issu de la formation du catéchol à partir du guaiacol, et former du méthanol. La seconde voie

de formation du catéchol à partir du guaiacol est une voie pyrolytique selon un mécanisme radicalaire, plutôt favorisé en conditions supercritiques [161,165]. Notons que les voies pyrolytiques de transformation du guaiacol mènent aussi à la formation de composés polyaromatiques [161,165].

Le vératrole (1,2 diméthoxybenzène) peut être formé directement par méthylation du guaiacol, ou par méthylation du catéchol. Ces deux voies réactionnelles impliquent la formation d'intermédiaires de type phénolates, par déprotonation des groupements hydroxyles, suivie de l'attaque nucléophile du méthanol pour aboutir à la formation d'un groupement méthoxy. Ce mécanisme explique l'amélioration de la sélectivité en vératrole avec l'ajout de NaOH dans le milieu réactionnel. En effet, le pH initial de la phase aqueuse est estimé à 13,6 pour ces expériences, ce qui est supérieur aux pK_A des espèces phénoliques impliquées : guaiacol ($pK_A = 9,93$) et catéchol ($pK_{A1} = 9,25$ et $pK_{A2} = 13$). Dans ces conditions, la déprotonation des groupements hydroxyles est donc favorisée.

Enfin, d'autres composés minoritaires ont été observés au cours des expériences, dont l'*o*-crésol et le phénol : la formation de ces composés est liée à d'autres mécanismes favorisés à de plus hautes températures. En guise de résumé, la Figure 4-16 propose un schéma réactionnel de la conversion hydrothermale du guaiacol, inspiré des observations expérimentales et des travaux de la littérature.

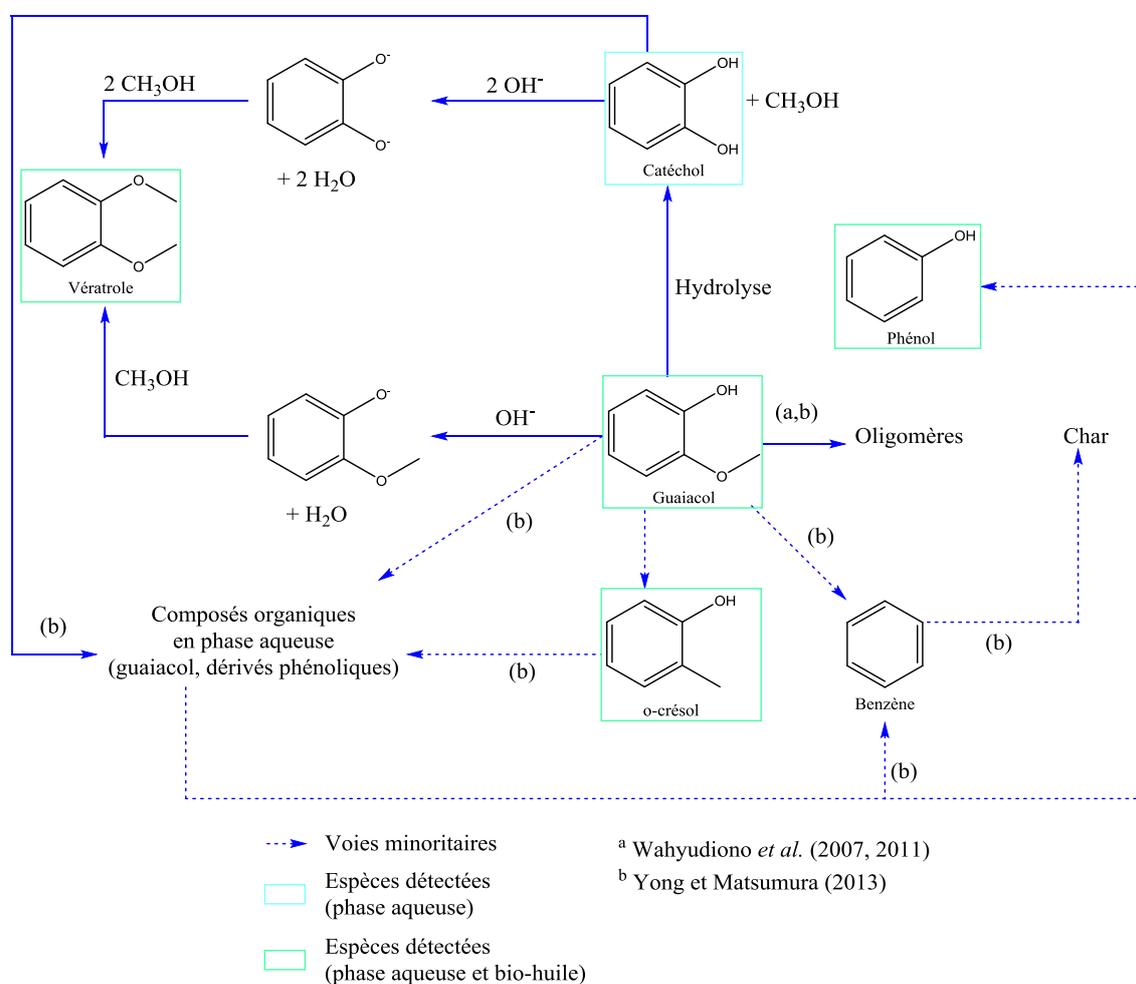


Figure 4-16. Schéma réactionnel de la conversion hydrothermale du guaiacol à partir des observations expérimentales et de la littérature [153,165,339]

2.4. Conversion hydrothermale d'un acide gras : l'acide linoléique

2.4.1. Rendements

L'acide linoléique a été choisi pour représenter les lipides des drêches de cassis. Les rendements des produits de sa conversion hydrothermale dans les conditions de l'étude sont présentés en Figure 4-17. La liquéfaction hydrothermale de l'acide linoléique génère principalement une phase organique légère de couleur brune, représentant la quasi-totalité de la matière organique de départ. Ces résultats sont en accord avec la littérature [56,105]. En présence de NaOH, seule une phase aqueuse savonneuse est obtenue : le même type de résultats a été obtenu par Biller et Ross [56] par conversion hydrothermale d'huile de tournesol à 350 °C en présence de Na₂CO₃.

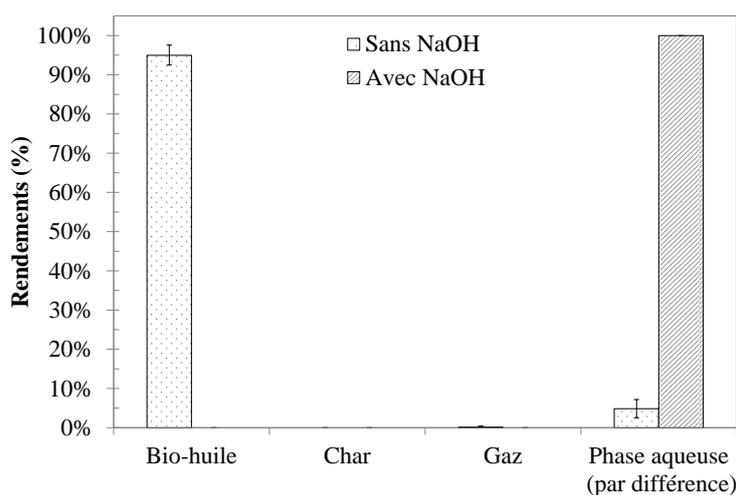


Figure 4-17. Rendements massiques des produits de conversion hydrothermale de l'acide linoléique en absence et en présence de NaOH (300 °C, 60 min)

2.4.2. Identification et quantification des produits

La Figure 4-18 présente le chromatogramme de l'analyse par GC-MS de la bio-huile produite par liquéfaction hydrothermale de l'acide linoléique. Les chromatogrammes des phases aqueuses associées à ces essais ne sont pas présentés, car aucun composé n'y a été détecté. Comme l'illustre le chromatogramme, l'acide linoléique semble relativement peu converti dans les conditions de l'étude, et seuls quelques composés minoritaires sont détectés par l'analyse GC-MS : il s'agit principalement d'alcènes, aldéhydes, cétones ou alcools à longue chaîne aliphatique.

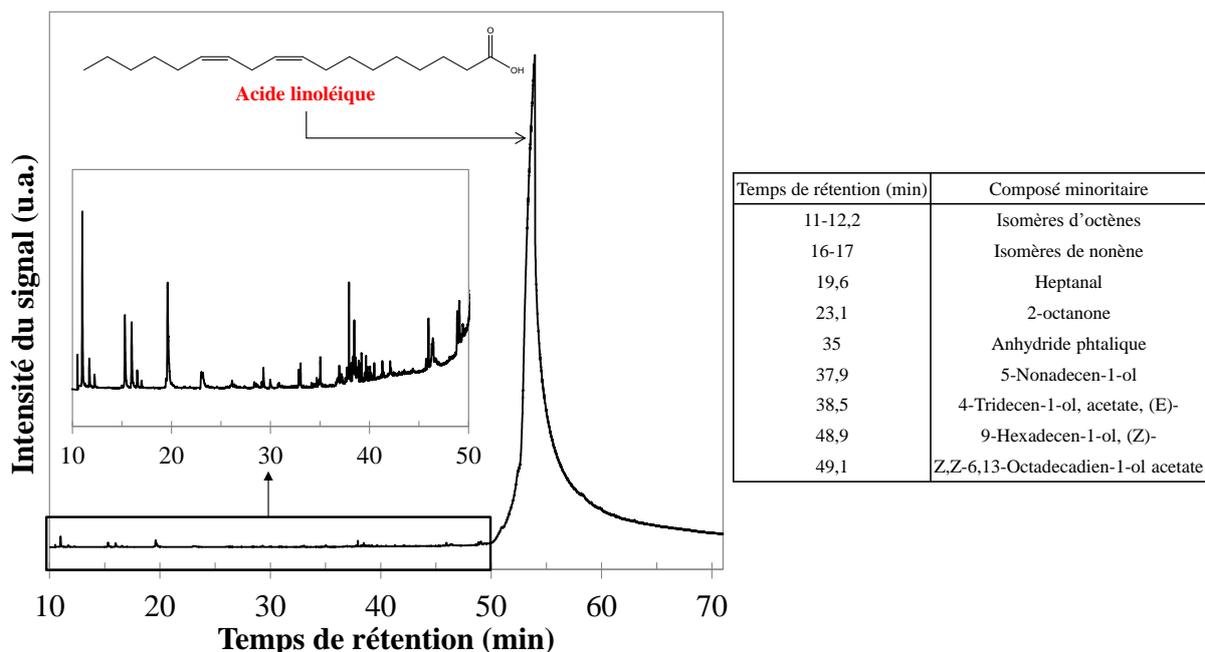


Figure 4-18. Chromatogrammes de l'analyse GC-MS de la bio-huile produite par liquéfaction hydrothermale de l'acide linoléique en absence de NaOH (300 °C, 60 min)

La Figure 4-19 présente les résultats de l'analyse par HPLC-UV de la bio-huile produite en absence de NaOH, et de la phase aqueuse (aspect savonneux) produite lorsque l'acide linoléique est converti en présence de NaOH. L'objectif est de quantifier l'acide linoléique dans ces phases, afin d'estimer sa conversion.

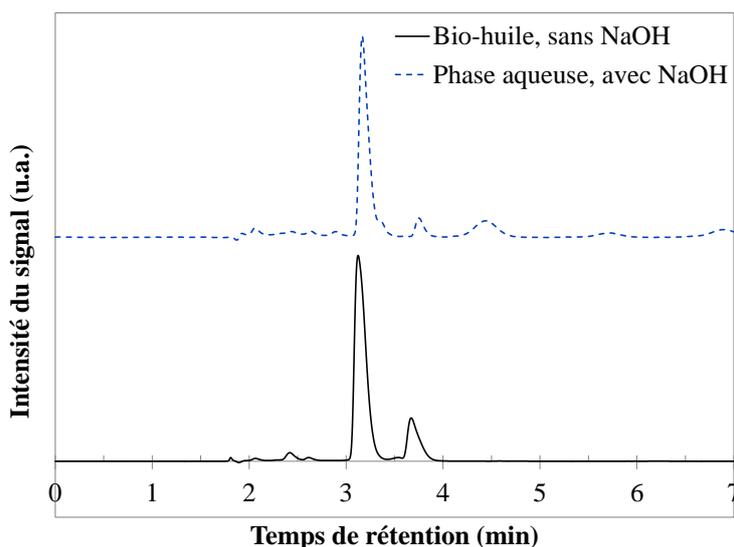


Figure 4-19. Chromatogrammes de l'analyse par HPLC-UV de la bio-huile produite par conversion hydrothermale de l'acide linoléique en absence de NaOH, et de la phase aqueuse produite par conversion hydrothermale de l'acide linoléique en présence de NaOH (300 °C, 60 min)

Les chromatogrammes ci-dessus montrent l'occurrence d'un second pic, éluant après le pic majoritaire d'acide linoléique. Il pourrait s'agir d'un produit de conversion de l'acide linoléique, ou encore d'une impureté contenue dans le réactif de départ (l'acide oléique, par exemple). Cependant notre détecteur ne nous a pas permis

d'identifier ce composé. A partir de la quantification de l'acide linoléique par l'analyse HPLC-UV, sa conversion est estimée à 47 % en l'absence de NaOH, et à 80 % en présence de NaOH, notamment du fait de la réaction de saponification. La conversion de l'acide linoléique dans les conditions de l'étude ne semble pas pouvoir s'expliquer par des réactions de fragmentation vers des composés de plus faibles poids moléculaires, car ceux-ci auraient été détectés par l'analyse GC-MS. Ainsi, il semblerait que l'acide linoléique soit converti en des composés de poids moléculaires équivalents ou supérieurs au sien. A partir des observations expérimentales, le paragraphe suivant propose un schéma réactionnel de la conversion hydrothermale de l'acide linoléique.

2.4.3. Proposition de schéma réactionnel de la conversion hydrothermale de l'acide linoléique

La conversion hydrothermale de l'acide linoléique dans les conditions de l'étude résulte en une phase organique légère de couleur brune, qui représente la quasi-totalité de la matière organique de départ. Bien que l'analyse GC-MS ne montre pas de composés majoritaires de transformation, le brunissement de la bio-huile en est un indice. Cette observation expérimentale est de plus en accord avec celles réalisées par Holliday *et al.* [210] pour la conversion hydrothermale d'acides gras issus de l'hydrolyse d'huile de soja. Leurs analyses ont montré qu'une température supérieure à 300 °C activait la décomposition des acides gras, notamment par des voies pyrolytiques et de polymérisation.

Compte tenu des résultats obtenus, la conversion de l'acide linoléique semble majoritairement résulter en la formation de produits de poids moléculaires équivalents ou supérieurs au sien. En effet, l'analyse GC-MS de la bio-huile (Figure 4-18) a montré que les composés légers n'étaient formés qu'en minorité, et que le pic identifié comme celui de l'acide linoléique s'étalait dans une très large gamme de temps de rétention à partir de 50 min. Ceci supporte l'hypothèse de la formation de composés de forts poids moléculaires à partir de l'acide linoléique. En particulier, l'acide linoléique peut subir des réactions d'isomérisation ou d'hydrogénation vers d'autres acides gras de poids moléculaires équivalents, comme par exemple l'acide oléique [213,343]. Fu *et al.* [213] ont notamment observé que plus de 60 % d'acide linoléique converti dans l'eau à 330 °C, en présence d'un catalyseur Pt/C, se retrouvait dans trois produits majoritaires : l'acide oléique, l'acide stéarique et un groupe de composés non identifiés appelés « produits lourds », de poids moléculaires équivalents à l'acide linoléique. Ceux-ci sont probablement issus de différentes réactions d'isomérisation, déjà observées dans les conditions hydrothermales pour les acides gras insaturés [211].

La formation de produits de poids moléculaires supérieurs à celui de l'acide linoléique est liée à des réactions de condensation entre deux molécules d'acides gras. Par exemple, Watanabe *et al.* [112] rapportent la formation d'une cétone à 35 atomes de carbone par décarboxylation bimoléculaire de l'acide stéarique. La dimérisation d'acides gras est aussi rapportée par Kocsisová *et al.* [211]. Ce type de réactions appliqué à l'acide linoléique serait ainsi responsable de la formation d'espèces lourdes, non détectables en GC-MS.

Enfin, quelques produits légers très minoritaires ont aussi été observés. Leur formation peut s'expliquer par des réactions de décarboxylation d'acides gras menant à des alcanes ou alcènes à longue chaîne aliphatique [213,343], et par des réactions de fragmentation des chaînes carbonées (cas des isomères d'octène et de nonène, par exemple). Il est probable que ces réactions de craquage soient activées à plus hautes températures.

A partir des observations expérimentales et des résultats de la littérature, nous pouvons conclure que l'acide linoléique a principalement suivi des voies d'isomérisation, produisant des composés de poids moléculaires équivalents au sien, et de polymérisation menant à la formation de composés de forts poids moléculaires, non détectés par l'analyse GC-MS. Les réactions de fragmentation de l'acide linoléique pour former des composés légers sont très minoritaires dans les conditions de l'étude. Les remarques de ce paragraphe sont résumées sous la forme d'un schéma réactionnel dans la Figure 4-20.

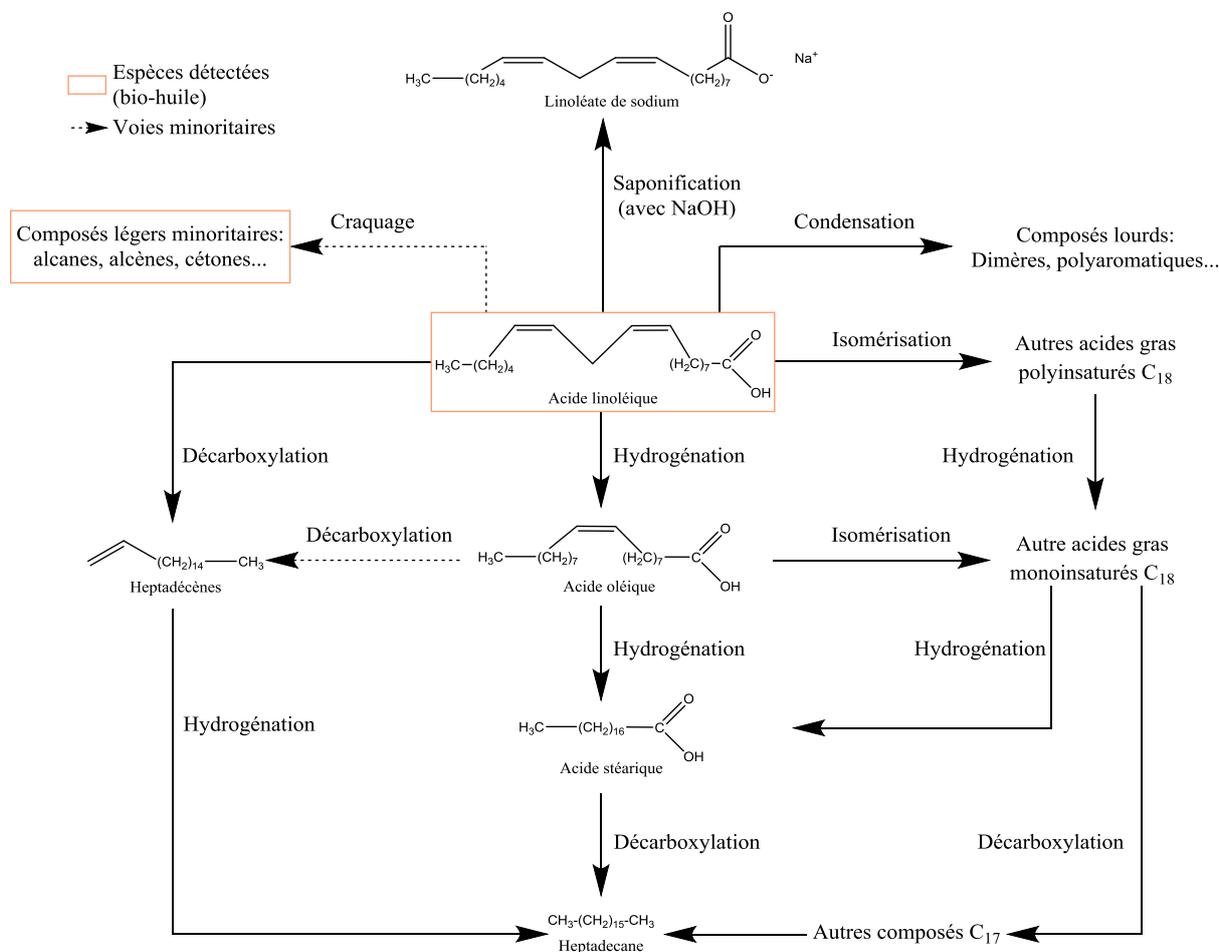


Figure 4-20. Schéma réactionnel de la conversion hydrothermale de l'acide linoléique à partir des observations expérimentales et de la littérature [112,211,213,343]

2.5. Conclusion sur les monomères modèles

L'étude de la conversion hydrothermale des cinq monomères modèles a permis de mettre en évidence des mécanismes de réaction. La comparaison des résultats obtenus en absence et en présence de NaOH permet de plus d'expliquer en partie les observations réalisées au chapitre 3 quant à la conversion hydrothermale des drêches de cassis. Ainsi, les essais en présence de NaOH ont permis de confirmer l'effet d'inhibition du char et d'amélioration de la formation de bio-huile à partir des monosaccharides, ainsi que la solubilisation de la matière organique en phase aqueuse pour l'ensemble des monomères étudiés.

3. Conversion hydrothermale de mélanges complexes de monomères modèles : mélanges binaires, ternaires et quaternaires

Cette partie est consacrée à la présentation des résultats de la conversion hydrothermale de mélanges de monomères modèles, selon le plan d'expérience de mélange axial augmenté des mélanges binaires présenté au paragraphe 1.2 et au chapitre 2. Quatre monomères modèles ont été convertis en l'absence de NaOH : le glucose, l'acide glutamique, le guaiacol et l'acide linoléique. Le xylose n'a pas été inclus dans la suite de cette étude, compte tenu de sa similarité de réactivité avec le glucose. Les conditions de conversion sont les mêmes qu'au paragraphe précédent : une température opératoire de 300 °C et un temps de palier de 60 min.

3.1. Mélanges binaires

3.1.1. Rendements

Le Tableau 4-7 récapitule les rendements des produits obtenus par conversion hydrothermale de mélanges binaires (équiproportion) à 300 °C pendant 60 min en l'absence de NaOH.

Tableau 4-7. Rendements massiques de conversion hydrothermale de mélanges binaires des monomères modèles (300 °C, 60 min)

Essai N°	Mélange binaire	Rendements massiques (%)			
		Bio-huile	Char	Gaz	Phase aqueuse (par différence)
5	Glucose - Acide glutamique	12,7	24,6	12,8	49,9
6	Glucose - Guaiacol	27,3	35,4	3,8	33,6
7	Glucose - Acide linoléique	62,7	9,9	3,8	23,6
8	Acide glutamique - Guaiacol	21,4	0,0	1,3	77,3
9	Acide glutamique - Acide linoléique	58,6	0,0	1,9	39,5
10	Guaiacol - Acide linoléique	76,0	0,0	0,0	24,0

La Figure 4-21 présente le calcul des différences entre les rendements expérimentaux des mélanges binaires, et les rendements « théoriques » obtenus par la moyenne pondérée des rendements des monomères convertis seuls (cas d'une loi additive). Ceci permet de comparer simplement les rendements des produits obtenus par liquéfaction hydrothermale des mélanges binaires avec les résultats des monomères modèles seuls. En effet, une interaction positive peut être identifiée lorsque la différence entre le rendement expérimental du mélange binaire et le rendement pondéré est positive. Dans le cas contraire, l'interaction est considérée comme négative.

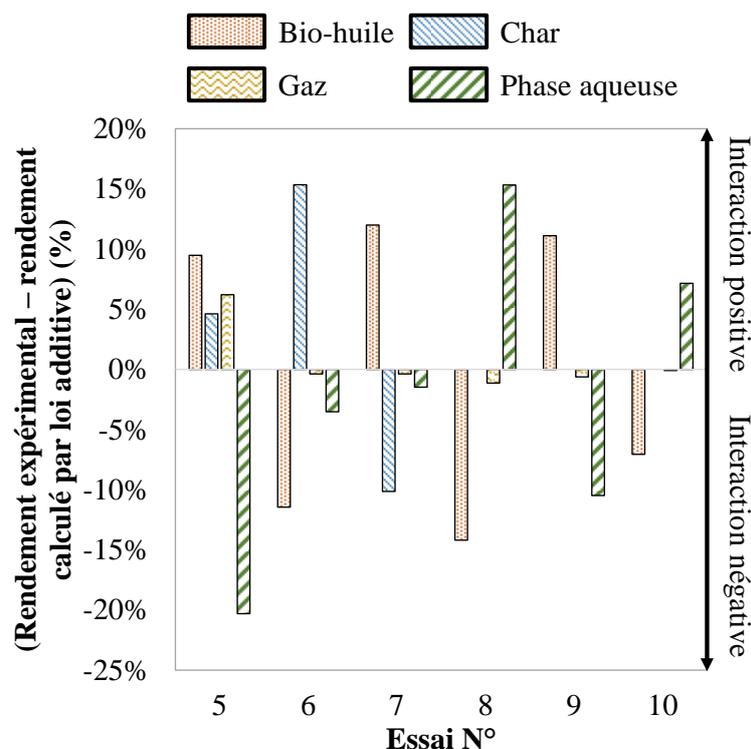


Figure 4-21. Comparaison entre les rendements expérimentaux et calculés par loi additive des produits de liquéfaction hydrothermale des monomères modèles (cas des mélanges binaires)

La Figure 4-21 permet de mettre en évidence des interactions positives ou négatives pour la formation de certains produits. Ainsi, le mélange binaire Glucose-Acide glutamique (essai n° 5) produit des rendements de bio-huile, char et gaz supérieurs au cas des composés convertis individuellement. Ceci implique que les monomères modèles et leurs composés de dégradation prennent part à des réactions d'interaction qui favorisent à la fois la formation de bio-huile et de gaz. En particulier, l'amélioration du rendement en bio-huile peut s'expliquer par les interactions de type Maillard, sources d'hétérocycles azotés [221].

Une autre interaction positive pour le rendement de bio-huile peut être identifiée dans le cas du mélange binaire entre le glucose et l'acide linoléique (essai n° 7) : dans ce cas, le rendement de bio-huile est supérieur à celui calculé par la loi additive, tandis que le rendement de char est inférieur. Ainsi, la formation de char par repolymérisation de la bio-huile semble être inhibée lorsque le glucose est converti en présence d'acide linoléique. De la même façon, le mélange binaire entre l'acide glutamique et l'acide linoléique (essai n° 9) permet d'obtenir un rendement supérieur à celui calculé par la loi additive. Ceci indique l'occurrence de réactions d'interaction, probablement via la formation d'amides à longues chaînes [228]. La formation de micelles par les molécules d'acide gras peut de plus favoriser ces interactions entre les acides glutamique et linoléique.

De la même façon, les rendements expérimentaux laissent à penser que des interactions positives pour la formation de char ont lieu au cours de la conversion hydrothermale du mélange binaire Glucose – Guaiacol (essai n° 6). En effet, introduire deux fois moins de glucose dans le mélange initial ne résulte pas en une division par deux du rendement de char, mais en l'obtention d'un rendement comparable au cas du glucose converti seul. Dans le même temps, le rendement de bio-huile est quasiment divisé par 3 en comparaison de la conversion

hydrothermale du guaiacol seul. Ceci suggère que le glucose, le guaiacol et leurs composés de dégradation peuvent réagir via des réactions de condensation pour former du char.

Enfin, une autre interaction identifiable est la meilleure solubilisation de matière organique en phase aqueuse dans le cas du mélange binaire entre l'acide glutamique et le guaiacol (essai n° 8), et entre le guaiacol et l'acide linoléique (essai n° 10), au détriment du rendement de bio-huile. L'étude des rendements massiques permet donc d'identifier de façon macroscopique quelques interactions binaires entre les monomères modèles. Le paragraphe suivant présente l'identification des produits de réaction par analyse GC-MS, afin de confirmer ou d'infirmer les observations de la Figure 4-21.

3.1.2. Identification des produits de réaction par analyse GC-MS

Mélange Glucose - Acide glutamique

L'analyse GC-MS des produits de réaction issus de la conversion hydrothermale du mélange binaire entre le glucose et l'acide glutamique tend à confirmer que l'amélioration du rendement en bio-huile par rapport aux composés purs est due aux réactions de Maillard. Alors que la composition moléculaire de la phase aqueuse semble assez peu impactée en comparaison de la conversion des composés purs, la composition de la bio-huile montre des différences assez importantes, comme l'illustre la Figure 4-22. Le détail des identifications pour la phase aqueuse et la bio-huile issues de la liquéfaction hydrothermale de ce mélange binaire sont données dans l'annexe G de ce manuscrit. Pour ce mélange binaire, la fiabilité des identifications est diminuée par la grande quantité de composés différents détectés, mais aussi par des problèmes d'encrassement de l'injecteur du GC-MS, augmentant le bruit de fond et diminuant la sensibilité des analyses.

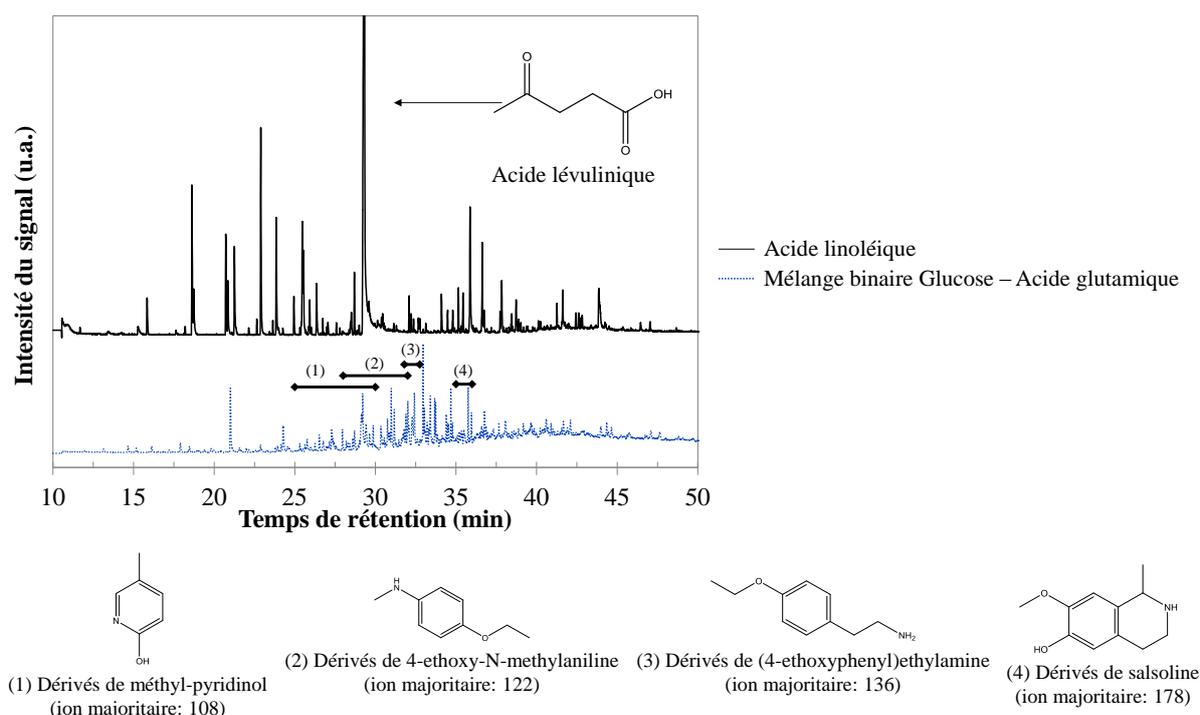


Figure 4-22. Chromatogrammes de l'analyse GC-MS de la bio-huile produite par conversion hydrothermale d'un mélange binaire Glucose-Acide glutamique

Bien que les compositions des bio-huiles soient particulièrement complexes du fait de la grande réactivité des deux composés modèles, des différences sont observables. Ainsi, alors que les pics sortent de façon très étalée avec le glucose, la majorité des pics est plutôt détectée entre 27 et 37 min dans le cas du mélange binaire. Ces pics correspondent pour leur majorité à des hétérocycles azotés ainsi que d'autres structures contenant au moins un atome d'azote, dont quelques exemples sont représentés en Figure 4-22. La présence de ces molécules témoigne de l'occurrence de réactions de Maillard, participant à une augmentation du rendement en bio-huile en comparaison des cas des composés modèles convertis seuls. Cette interaction positive avait été observée dans la Figure 4-21.

Mélange Glucose - Guaiacol

L'analyse GC-MS des produits de réaction issus de la conversion hydrothermale du mélange binaire entre le glucose et le guaiacol montre qu'assez peu de produits d'interactions sont détectés en phase aqueuse. Au contraire, la Figure 4-23 illustre la formation d'une large variété de molécules issues de réactions de condensation et retrouvées dans la bio-huile. Le détail des identifications est donné dans l'annexe G de ce manuscrit.

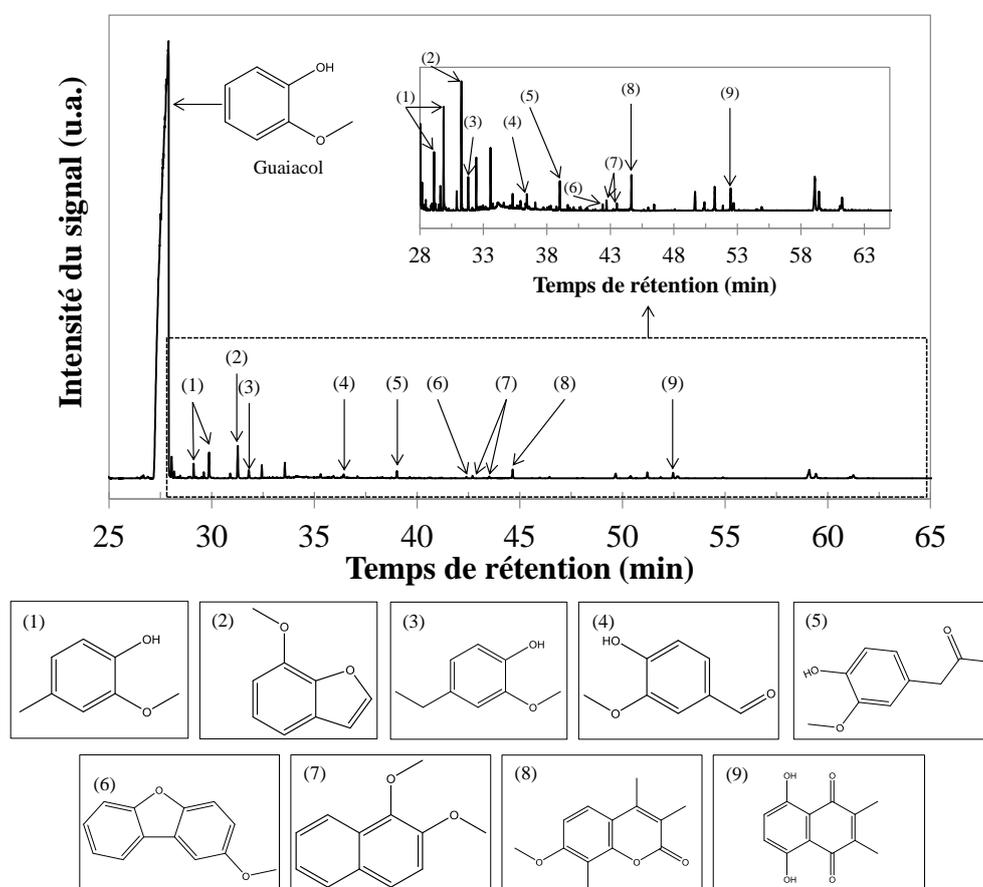


Figure 4-23. Chromatogramme de l'analyse GC-MS de la bio-huile produite par conversion hydrothermale d'un mélange binaire Glucose-Guaiacol

Bien que le guaiacol reste le composant majoritaire de la bio-huile (plus de 90 % de l'aire totale des pics ci-dessus), une diversification des produits les plus lourds est observée dans le cas du mélange binaire. En particulier, des produits d'alkylation du guaiacol sont formés, comme par exemple les isomères de 2-méthoxy-4-

méthylphénol (temps de rétention : 29,1-29,9 min, composés n° 1 ci-dessus) ou encore d'éthylguaïacol (temps de rétention : 30,9-31,8 min, composé n° 3 ci-dessus). De même, des molécules de type benzofurane ou naphтол sont formées, tels que le 7-méthoxybenzofuran (temps de rétention : 31,3 min, composé n° 2 ci-dessus) ou des isomères diméthoxynaphtalène (temps de rétention : 40,1-43,5 min, composé n° 7 par exemple). Enfin, des structures plus lourdes sont également formées, éluant à des temps de rétention supérieurs à 50 min, ce qui témoigne de réactions de condensations au sein de ce mélange binaire. D'après les résultats, il est possible de voir que les interactions au sein du mélange binaire Glucose-Guaïacol peuvent être favorables à la formation de bio-huile. Cependant, l'occurrence de réactions de condensations des structures aromatiques, du fait de la présence d'intermédiaires servant de ponts de repolymérisation, laisse aussi penser que du char peut être formé par ces réactions d'interactions, comme identifié dans la Figure 4-21.

Mélange Glucose - Acide linoléique

La Figure 4-24 présente le chromatogramme de l'analyse GC-MS de la bio-huile produite par conversion hydrothermale du mélange binaire Glucose - Acide linoléique, comparée à celle obtenue à partir de l'acide linoléique. Bien que le pic d'acide linoléique et de ses dérivés lourds reste majoritaire, une diversification de la composition de la bio-huile peut être remarquée. En particulier, une variété plus importante de pics de composés légers est détectée. Parmi les composés détectés, sont retrouvés des composés aromatiques dérivés du toluène (ion majoritaire : 91), des alcanes (octane, nonane) et d'autres composés légers (alcènes, cétones). Une augmentation de la variété de composés à longue chaîne insaturée est aussi observée, à des temps de rétention compris entre 37 et 40 min (dérivés d'heptadécène, par exemple). Le détail des identifications est donné dans l'annexe G de ce manuscrit. A partir de ces observations, l'effet d'interaction positive entre le glucose et l'acide linoléique pour le rendement de bio-huile semble correspondre à un effet réducteur. Celui-ci serait ainsi responsable d'une diminution des réactions de repolymérisation menant aux structures les plus lourdes et au char. La présence plus importante des composés insaturés à longue chaîne peut être un indice de cet effet d'interaction, au même titre que la détection dans la bio-huile de molécules telles l'octanal, l'octène et enfin l'octane. En effet, ces structures sont produites par réductions successives, à partir de l'acide octanoïque issu de la rupture de chaîne de l'acide linoléique.

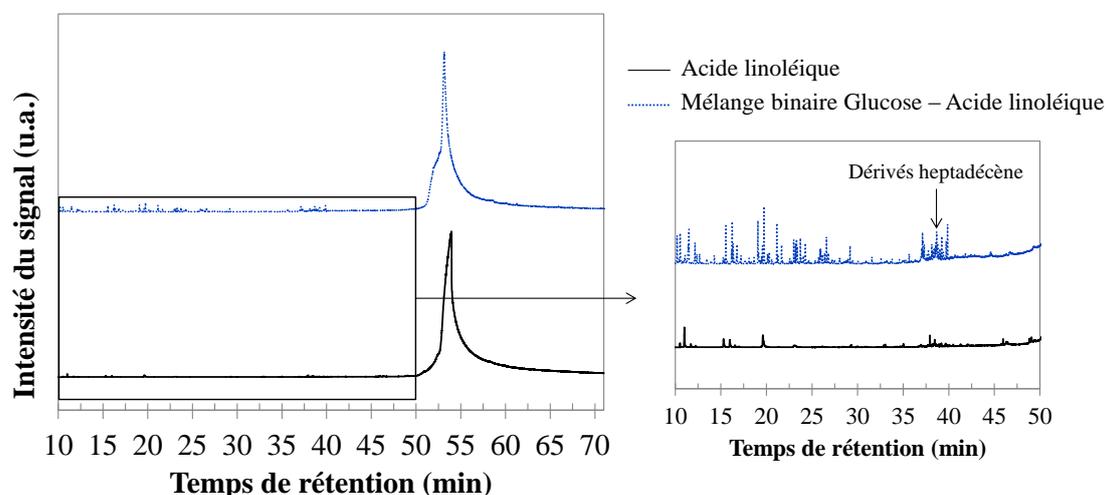


Figure 4-24. Chromatogrammes de l'analyse GC-MS de la bio-huile produite par conversion hydrothermale d'un mélange binaire Glucose-Acide linoléique

Mélange Acide glutamique - Guaiacol

L'analyse GC-MS des produits de réaction n'a pas permis de mettre en évidence de produits d'interaction dans la phase aqueuse issue de la conversion de ce mélange binaire. Bien que le guaiacol reste le composé majoritaire dans la bio-huile, des interactions minoritaires sont observées, correspondant à une diversification de la composition de la bio-huile, comme l'illustre le chromatogramme présenté en Figure 4-25. Ainsi, la bio-huile issue de la conversion de ce mélange binaire contient des dérivés phénoliques alkylés tels le 2,6-xylénol (temps de rétention : 28,5 min), l'éthylguaiacol (temps de rétention : 31,8 min) et le propylguaiacol (temps de rétention : 33,7 min), déjà observés lors de la conversion hydrothermale du mélange binaire Glucose - Guaiacol. Il est probable que la formation de ces composés soit liée à la réaction entre le guaiacol (et ses dérivés) et les intermédiaires polaires produits par dégradation des sucres et des acides aminés (acides carboxyliques, aldéhydes...). Les autres produits d'interaction sont des isomères de l'eugénol, ou encore des composés de condensation entre le guaiacol et les molécules azotées issues de la dégradation de l'acide glutamique. Par exemple, l'ester méthylique de l'acide pyroglutamique a été détecté à un temps de rétention de 37 min. Le détail des identifications est donné dans l'annexe G de ce manuscrit.

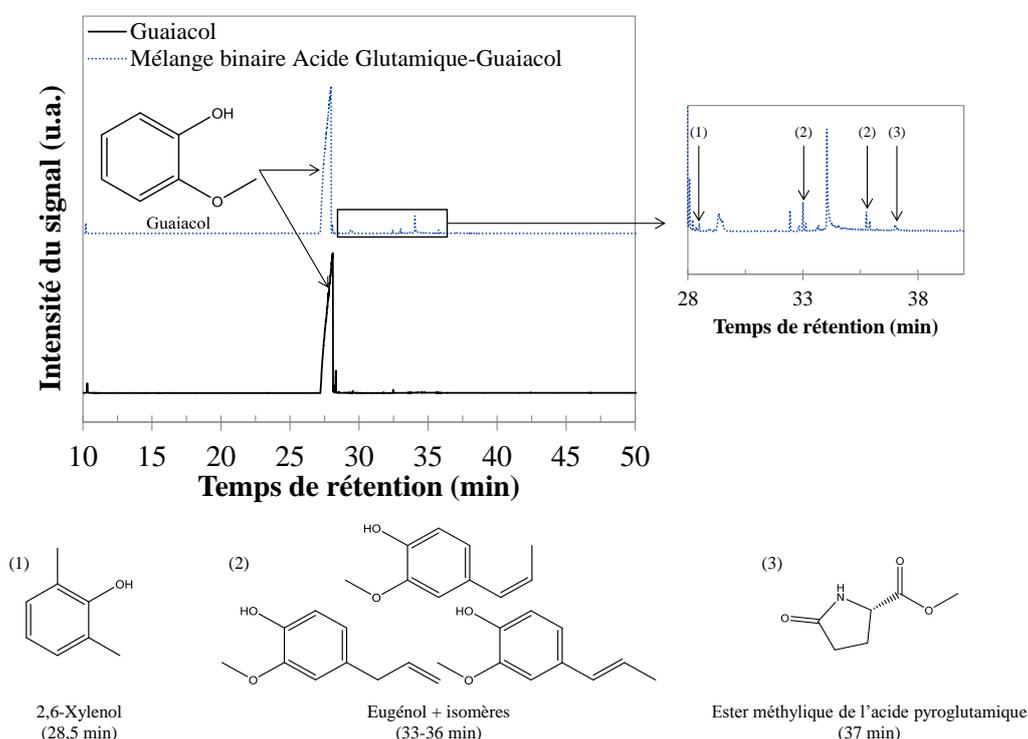


Figure 4-25. Chromatogramme de l'analyse GC-MS de la bio-huile produite par conversion hydrothermale d'un mélange binaire Acide glutamique - Guaiacol et composés minoritaires d'interaction

Mélange Acide glutamique - Acide linoléique

A l'image du mélange binaire précédent, l'analyse GC-MS des produits de réaction n'a pas mis en évidence de produits d'interaction en phase aqueuse. La composition de la bio-huile est cependant altérée. Comme l'illustre le chromatogramme présenté en Figure 4-26, un massif de composés est détecté à des temps de rétention compris entre 37 et 39 min. Il s'agit de molécules à longues chaînes insaturées, dérivées de la dégradation de l'acide linoléique. Cependant, le grand nombre de pics co-éluant empêche d'identifier avec

certitude les structures. Quelques structures identifiées sont proposées sur la Figure 4-26 et dans l'annexe G du manuscrit, à titre indicatif.

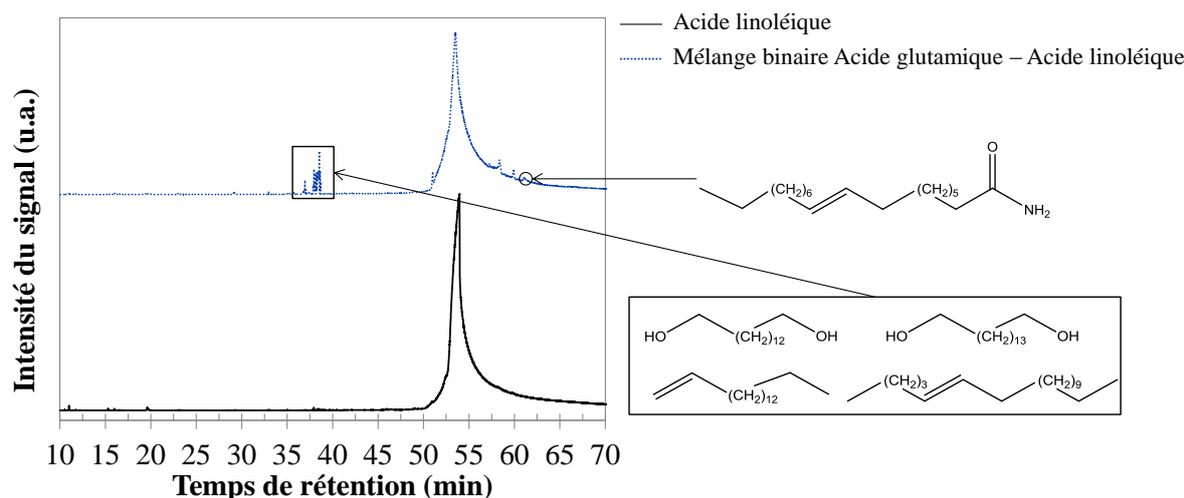


Figure 4-26. Chromatogramme de l'analyse GC-MS de la bio-huile produite par conversion hydrothermale d'un mélange binaire Acide glutamique-Acide linoléique et composés d'interaction

Alors que l'on pourrait s'attendre à observer la présence d'amides, ces composés n'ont pas été détectés de façon évidente. Ce résultat est surprenant au regard de la littérature, où la formation des amides d'acides gras par des réactions de condensation a déjà été observée [104,228]. Les amides formés semblent en fait masqués par le pic de l'acide linoléique. En effet, l'extraction du signal correspondant à l'ion $C_2H_5NO^+$, de masse 59 et caractéristique des amides à longue chaîne (Figure 4-27), montre que des amides sont formés, mais que ceux-ci sont masqués par l'étalement du pic d'acide linoléique. L'extraction du signal de l'ion de masse 59 permet d'identifier l'amide de l'acide oléique à 61,1 min.

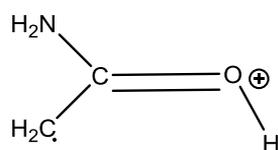


Figure 4-27. Fragment caractéristique des amides à longue chaîne ($m/z = 59$)

Mélange Guaiacol - Acide linoléique

A l'image des mélanges binaires précédents, aucun composé d'interaction n'a été identifié par l'analyse GC-MS de la phase aqueuse produite par conversion hydrothermale de ce mélange binaire. Seuls quelques composés minoritaires d'interaction ont été détectés par l'analyse GC-MS de la bio-huile, en particulier des esters méthyliques de l'acide palmitique et de l'acide linoléique éluant respectivement à 46,6 et 46,7 minutes. Ces composés sont issus de l'estérification des acides gras par le méthanol issu de l'hydrolyse du guaiacol. Le détail des identifications est donné dans l'annexe G de ce manuscrit. Dans le cas du mélange binaire entre le guaiacol et l'acide linoléique, les composés lourds éluent sous la forme d'un seul massif entre 51,7 et 72 min, centré sur 56 min. L'identification de ce massif renvoie à un composé lourd qui n'est pas l'acide linoléique, ce qui peut témoigner d'une plus grande réactivité de ce composé.

3.1.3. Proposition de schéma réactionnel de conversion hydrothermale des mélanges binaires de monomères modèles

A partir de l'ensemble des observations faites précédemment, un schéma simplifié des principales interactions binaires entre les monomères modèles est proposé en Figure 4-28. Globalement, ces interactions restent très minoritaires en comparaison de la réactivité des monomères modèles, et affectent principalement la composition de la bio-huile. Ainsi, l'étude de la conversion des monomères modèles en mélanges binaires a permis de mettre en évidence certaines interactions et mécanismes réactionnels.

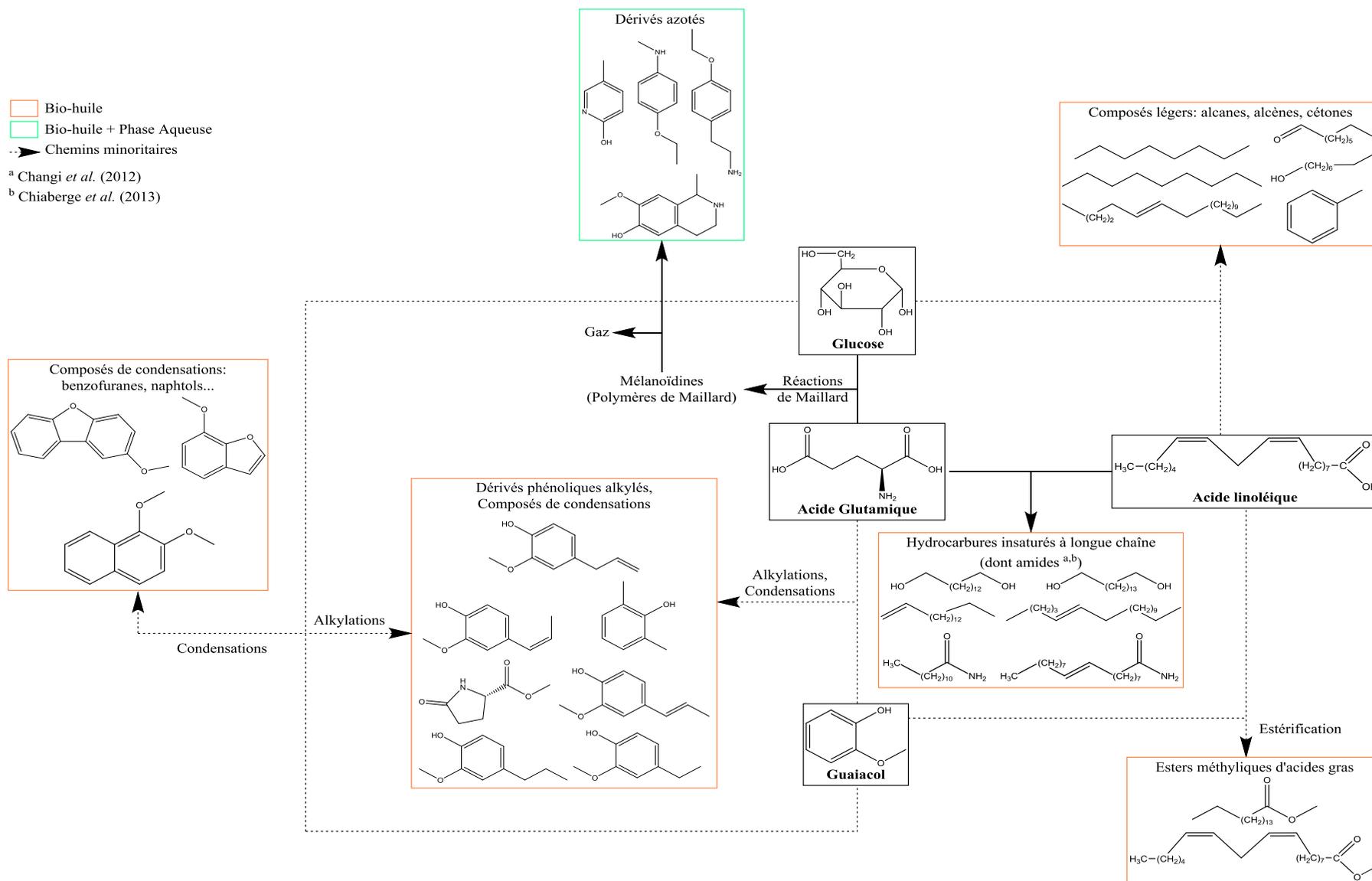


Figure 4-28. Schéma réactionnel simplifié des interactions observées lors de la conversion hydrothermale des mélanges binaires de monomères modèles

3.2. Mélanges ternaires

Le Tableau 4-8 récapitule les rendements des produits obtenus par conversion hydrothermale de mélanges ternaires (équiproportion) à 300 °C, pendant 60 min, en l'absence de NaOH.

Tableau 4-8. Rendements massiques de conversion hydrothermale de mélanges ternaires des monomères modèles (300 °C, 60 min)

	Mélange ternaire	Rendements massiques (%)			
		Bio-huile	Char	Gaz	Phase aqueuse (par différence)
11	Glucose - Acide glutamique - Guaiacol	29,0	10,2	8,2	52,6
12	Glucose - Acide glutamique - Acide linoléique	43,5	13,5	8,7	34,3
13	Glucose - Guaiacol - Acide linoléique	51,9	0,0	2,6	45,5
14	Acide glutamique - Guaiacol - Acide linoléique	59,7	0,0	0,6	39,7

A l'image de la comparaison mise en œuvre pour les mélanges binaires, la Figure 4-29 présente le calcul des différences entre les rendements expérimentaux des mélanges ternaires, et les rendements « théoriques » obtenus par la moyenne pondérée des rendements des monomères convertis seuls (cas d'une loi additive). Dans le cas où cette différence est positive, une interaction positive peut être identifiée. Dans le cas contraire, l'interaction est considérée comme négative.

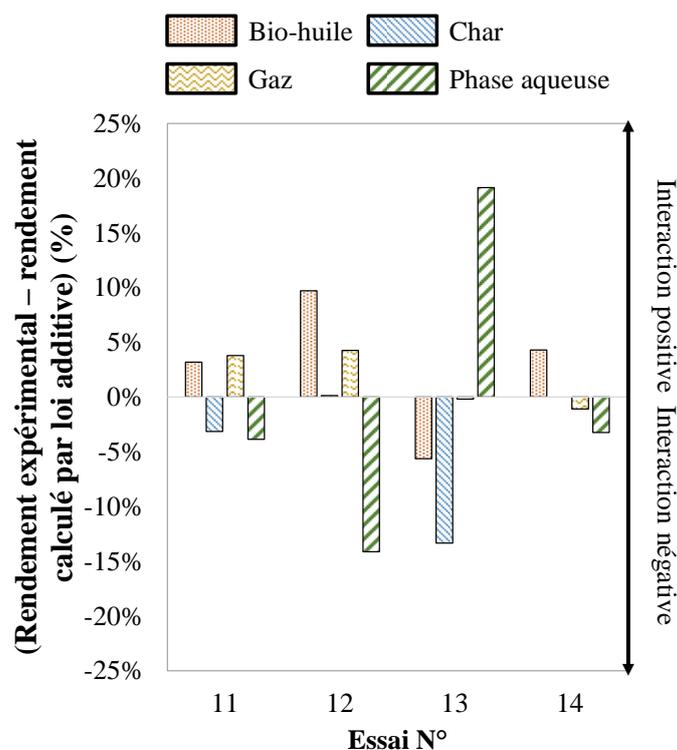


Figure 4-29. Comparaison entre les rendements expérimentaux et calculés par loi additive des produits de liquéfaction hydrothermale des monomères modèles (cas des mélanges ternaires)

Les résultats obtenus avec les mélanges ternaires sont globalement en accord avec les observations réalisées sur les composés modèles individuels et les mélanges binaires. Dans la plupart des essais rapportés ci-dessus, l'aspect des produits après réaction se rapproche de ceux obtenus avec les drêches de cassis. Cependant, comme dans le cas des mélanges binaires, seuls les mélanges ternaires contenant du glucose initialement ont résulté en une formation de solide, mettant en évidence l'occurrence de réactions de polymérisation à partir de la phase liquide. Dans le cas des deux derniers essais (essais 13 et 14), la quantité de résidu solide généré était trop faible pour pouvoir être récupérée et quantifiée, et est donc arrondie à zéro. En particulier pour l'essai n° 13, l'effet d'inhibition de production de char déjà observé pour le mélange binaire Glucose-Acide linoléique peut expliquer la faible formation de char.

D'un point de vue de l'identification des produits par analyse GC-MS des phases aqueuses et des bio-huiles, peu d'interactions ont été repérées par rapport aux produits issus de la dégradation directe des monomères modèles ou de leurs mélanges binaires. Ainsi, seule l'analyse des produits issus du mélange ternaire Glucose-Acide glutamique-Acide linoléique a montré des différences notables par rapport aux cas précédents. En effet, la conversion hydrothermale de ce mélange résulte en l'apparition d'amides à longues chaînes dans le chromatogramme de la bio-huile (Figure 4-30). Ces produits semblent absents de la bio-huile dans les cas du mélange binaire Acide glutamique-Acide linoléique et du mélange ternaire Acide glutamique-Guaiacol-Acide linoléique. Cependant, comme décrit précédemment au paragraphe 3.1, l'extraction du signal correspondant à un ion caractéristique des amides à longue chaîne (ion de masse 59) permet de remarquer que ceux-ci sont détectés dans tous les mélanges où les acides glutamique et linoléique sont conjointement présents. Alors qu'ils sont masqués par le pic d'acide linoléique dans le cas du mélange binaire Acide Glutamique-Acide linoléique et du mélange ternaire Acide glutamique-Guaiacol-Acide linoléique, la formation d'amides semble favorisée dans le cas du mélange ternaire Glucose-Acide glutamique-Acide linoléique.

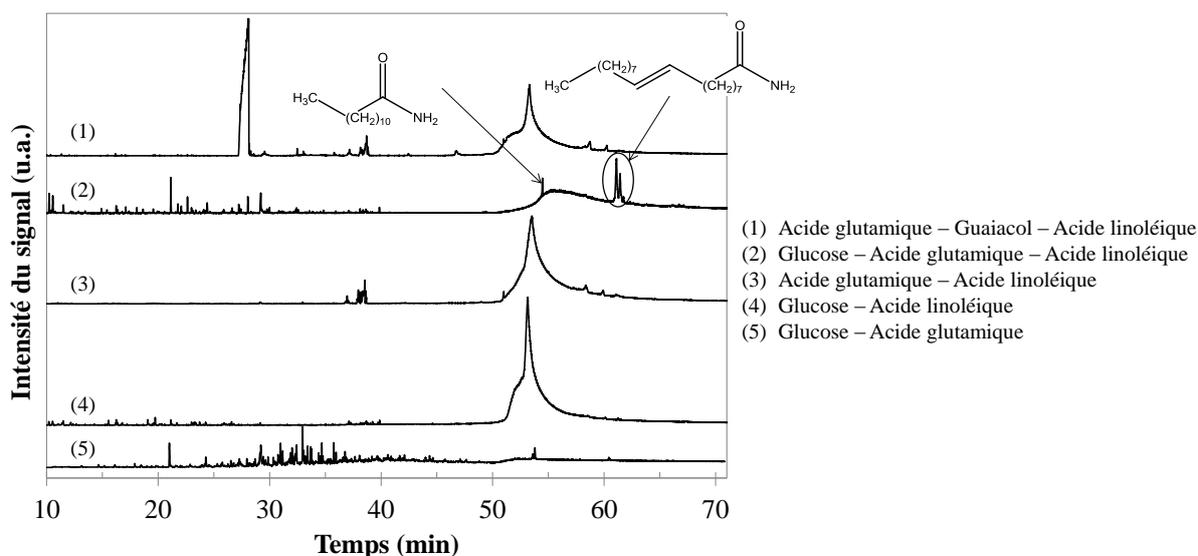


Figure 4-30. Chromatogrammes de l'analyse GC-MS des bio-huiles produites par conversion hydrothermale de mélanges binaires et ternaires des monomères modèles (300 °C, 60 min)

3.3. Mélanges quaternaires

Cinq mélanges quaternaires ont été étudiés : ils correspondent aux quatre points axiaux et au point central du plan de mélange présenté précédemment. Les mêmes conditions opératoires que pour les autres essais ont été utilisées (300 °C, 60 min). Le Tableau 4-9 récapitule les rendements massiques obtenus pour ces expériences.

Tableau 4-9. Rendements de conversion hydrothermale de mélanges quaternaires des monomères modèles (300 °C, 60 min)

	Mélange quaternaire	Rendements massiques (%)			
		Bio-huile	Char	Gaz	Phase aqueuse (par différence)
15	Mélange central (équiproportion)	44,8	7,9	7,1	40,2
16	62,5 % Glucose	24,6	32,0	7,1	36,2
17	62,5 % Acide Glutamique	25,8	4,1	7,6	62,5
18	62,5 % Guaiacol	85,7	0,6	3,7	10,0
19	62,5 % Acide Linoléique	70,2	0,9	0,5	28,5

A l'image de la comparaison mise en œuvre pour les mélanges binaires et ternaires, la Figure 4-31 présente le calcul des différences entre les rendements expérimentaux des mélanges quaternaires, et les rendements « théoriques » obtenus par la moyenne pondérée des rendements des monomères convertis seuls (cas d'une loi additive).

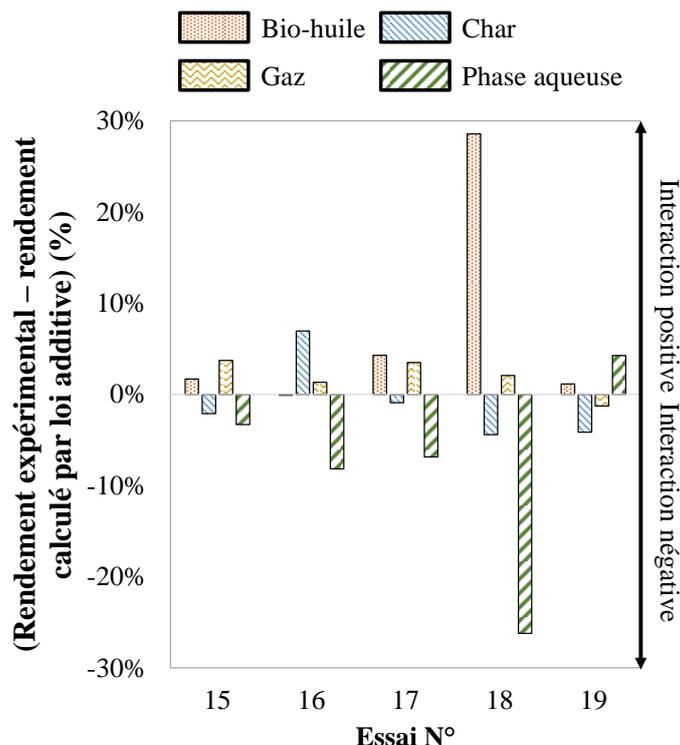


Figure 4-31. Comparaison entre les rendements expérimentaux et calculés par loi additive des produits de liquéfaction hydrothermale des monomères modèles (cas des mélanges quaternaires)

Les résultats de liquéfaction hydrothermale des mélanges quaternaires sont globalement en accord avec les observations réalisées sur les composés modèles individuels et les mélanges binaires. Par exemple, un mélange riche en glucose (essai n° 16) résulte en un rendement plus important de char, tandis qu'un mélange riche en acide linoléique (essai n° 19) produit plus de bio-huile. Au regard des résultats des précédents paragraphes, il est surprenant de constater que le mélange quaternaire le plus riche en guaiacol (essai n° 18) produise le rendement maximal en bio-huile, se traduisant par une forte interaction positive dans le cas de cet essai. Comme déjà évoqué au paragraphe 2.3 de ce chapitre, les essais de liquéfaction hydrothermale de mélanges riches en guaiacol conduisent à des problèmes importants de séparation des produits, pouvant alors résulter en une surestimation du rendement réel. Ce mélange pourrait néanmoins aussi bénéficier de la combinaison de plusieurs effets synergiques observés dans les paragraphes précédents, et générer un fort rendement. Globalement, la comparaison des résultats expérimentaux avec les rendements calculés par une loi additive montre que les produits résultent à la fois de la conversion hydrothermale des composés individuels, mais aussi de phénomènes d'interactions.

L'identification des produits de réaction par GC-MS n'a pas permis d'identifier des interactions supplémentaires aux cas précédemment étudiés des composés purs, et de leurs mélanges binaires et ternaires. En regroupant l'ensemble des observations expérimentales, il est possible de construire un schéma réactionnel global de la conversion hydrothermale des monomères modèles étudiés, proposé en conclusion de ce chapitre.

4. Conversion hydrothermale de plusieurs mélanges modèles des drêches de cassis : représentativité qualitative des produits

Alors que les monomères modèles ont été sélectionnés dans un souci de simplification maximale du système et d'identification des schémas réactionnels, la question de la représentativité qualitative de ces composés par rapport au cas réel de la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis n'a pas été considérée. Cependant, il est clair que cette simplification s'accompagne d'un manque de représentativité par rapport au cas réel. Dans cette partie, la conversion hydrothermale de deux mélanges de molécules modèles à (300 °C, 60 min) est comparée avec les résultats de la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis dans les mêmes conditions, en termes de composition moléculaire des produits (phases aqueuses et bio-huiles).

4.1. Présentation des mélanges modèles

Les mélanges modèles ont été constitués à partir des quatre monomères modèles étudiés précédemment (glucose, acide glutamique, guaiacol, acide linoléique), ainsi qu'à partir de deux polymères représentatifs des fibres de biomasse (cellulose microcristalline et lignine alkali). En effet, la revue de la bibliographie du chapitre I a montré que la cellulose et la lignine étaient de forts contributeurs à la formation de char. Il paraît donc important de les intégrer à l'étude, étant donné le fort contenu en fibres des drêches de cassis. L'objectif est de simuler, par les mélanges de molécules modèles, le cas réel des drêches de cassis, dont la composition est rappelée dans le Tableau 4-1 et le Tableau 4-2 du paragraphe 1.1. Le Tableau 4-10 présente la composition des deux mélanges modèles élaborés à partir de la composition des drêches de cassis.

Tableau 4-10. Composition des mélanges modèles des drêches de cassis
(% daf, daf : *dry ash free* = sec, hors cendres)

Composante de la biomasse	Composé modèle	Mélange 1	Mélange 2	Drêches de cassis
Cellulose – Hémicelluloses – Sucres	Glucose	30,7		30,6 ^(a)
	Cellulose		30,6	
Lignine	Guaiacol	36,3		36,2
	Lignine alkali		36,3	
Protéines	Acide glutamique	17,6	17,8	17,7
Lipides	Acide linoléique	15,4	15,4	15,5

^(a) Calculé par différence à partir des caractérisations présentées au paragraphe 1.1

4.2. Comparaison de la composition moléculaire des produits de conversion hydrothermale des mélanges modèles avec le cas réel des drêches de cassis

4.2.1. Comparaison de la composition des phases aqueuses

La Figure 4-32 présente les chromatogrammes de l'analyse GC-MS des phases aqueuses obtenues par conversion hydrothermale des mélanges modèles, comparés au cas réel des drêches de cassis.

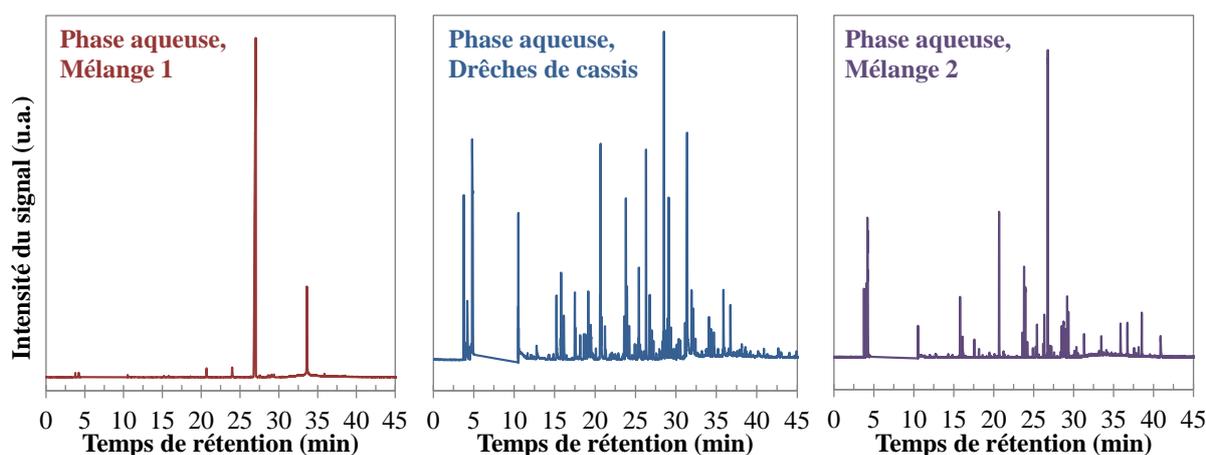


Figure 4-32. Comparaison des chromatogrammes de l'analyse GC-MS des phases aqueuses produites par conversion hydrothermale de drêches de cassis et de mélanges modèles (300 °C, 60 min)

Visuellement, la Figure 4-32 met en évidence de grandes disparités entre les trois cas présentés. En effet, les chromatogrammes des produits de conversion hydrothermale des mélanges modèles illustrent une composition moléculaire des produits nettement moins complexe, en comparaison du cas réel. En particulier, la composition des produits issus du mélange exclusivement formé de monomères modèles (mélange 1) semble être largement dominée par un seul pic éluant à 27 min (guaiacol) alors qu'une plus grande diversité de composés est observable dans le cas des drêches de cassis et dans le cas du mélange 2. Bien que ce dernier présente une composition de phase aqueuse plus simple que dans le cas des drêches de cassis, les profils semblent tout de même être plus semblables. La composition des bio-huiles en termes de familles de produits est présentée en Figure 4-33. Le détail de ces identifications est donné en annexe G de ce manuscrit.

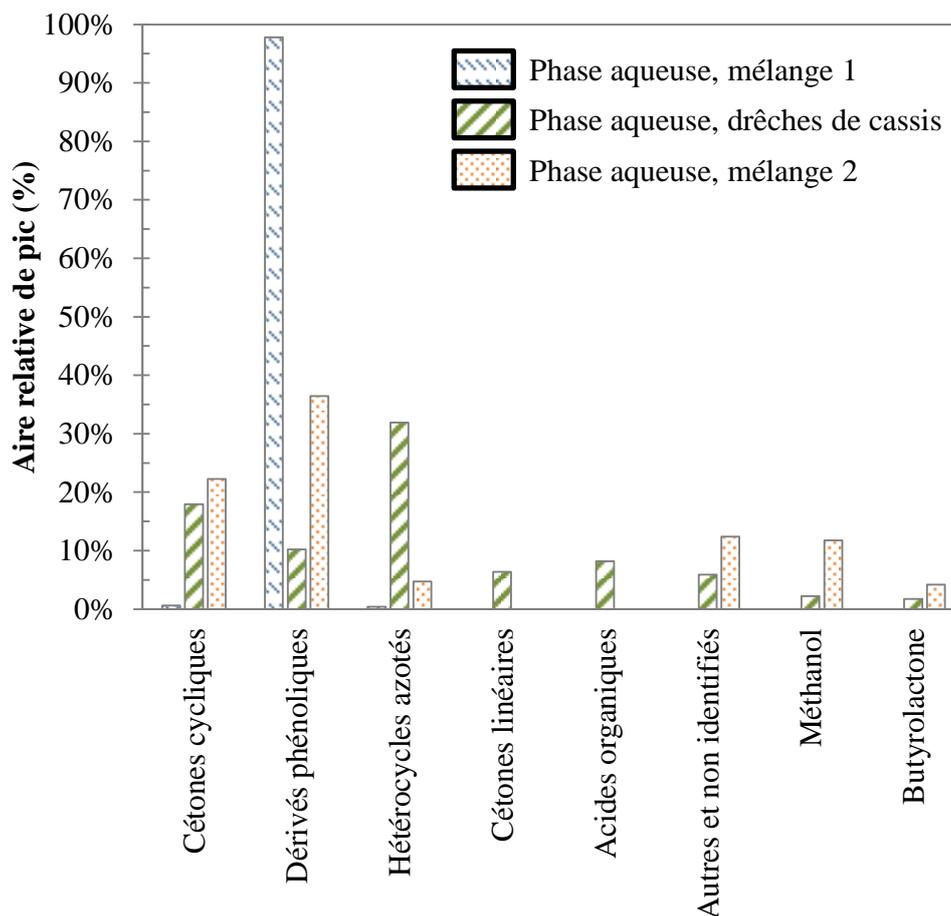


Figure 4-33. Principales familles de produits composant les phases aqueuses produites par conversion hydrothermale des drêches de cassis et des mélanges modèles (300 °C, 60 min)

Les différences déjà remarquées sur les chromatogrammes de la Figure 4-32 sont ici d'autant plus marquées. Alors que les produits contenus dans la phase aqueuse produite par conversion hydrothermale des drêches de cassis présentent une composition diversifiée (hétérocycles azotés, cétones cycliques, dérivés phénoliques...), la composition de la phase aqueuse produite par conversion hydrothermale des mélanges modèles est très largement dominée par la présence de dérivés phénoliques. C'est en particulier le guaiacol, visible sur la Figure 4-32 (temps de rétention : 27 min), qui est le composé majoritaire, même si cette tendance est atténuée dans le cas des mélanges où le guaiacol est substitué par de la lignine (limitation due à la résistance de la lignine à l'hydrolyse).

4.2.2. Comparaison de la composition des bio-huiles

La Figure 4-34 présente les chromatogrammes de l'analyse GC-MS des bio-huiles obtenues par conversion hydrothermale des mélanges modèles, comparés au cas réel des drêches de cassis.

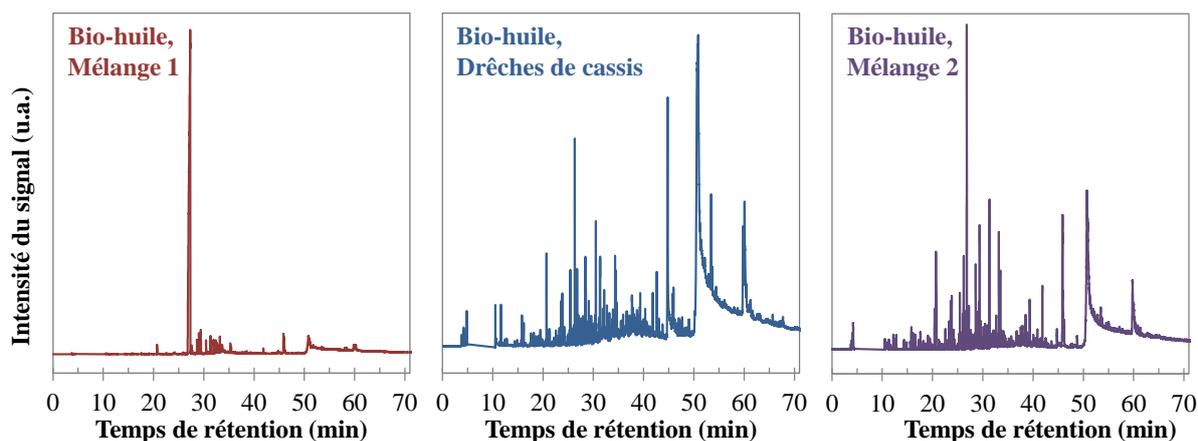


Figure 4-34. Comparaison des chromatogrammes de l'analyse GC-MS des bio-huiles produites par conversion hydrothermale de drêches de cassis et de mélanges modèles (300 °C, 60 min)

La comparaison des chromatogrammes confirme les observations du paragraphe précédent. En effet, la bio-huile issue du mélange 1 est encore largement non représentative du cas réel. Au contraire, les chromatogrammes des bio-huiles de drêches de cassis et du mélange 2 sont assez similaires. La Figure 4-35 confirme cette observation, en présentant les principales familles de produits composant les bio-huiles.

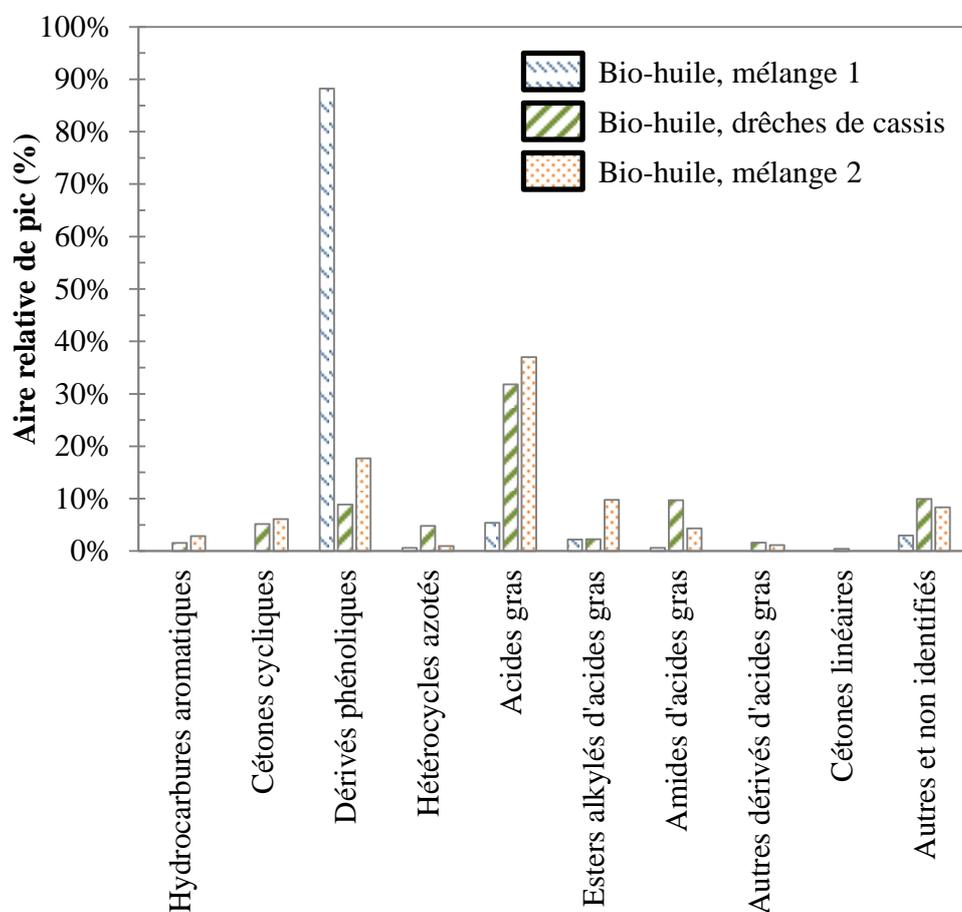


Figure 4-35. Principales familles de produits composant les bio-huiles produites par conversion hydrothermale des drêches de cassis et des mélanges modèles (300 °C, 60 min)

La figure ci-dessus permet de confirmer la bonne représentativité qualitative du mélange 2 vis-à-vis du cas réel des drêches de cassis. En effet, la bio-huile produite par conversion hydrothermale du mélange 2 est principalement formée d'acides gras et d'autres dérivés lourds, à l'image des drêches de cassis. Au contraire, ce sont les dérivés phénoliques (principalement le guaiacol) qui dominent la composition moléculaire de la bio-huile issue du mélange 1. La plus forte proportion de dérivés phénoliques dans le cas du mélange 2 peut s'expliquer par la nature de la lignine utilisée. En effet, la lignine alkali a un certain caractère basique, du fait de son procédé de production. Il est donc possible que l'effet déjà observé de l'augmentation du pH initial soit favorable à une solubilisation et une stabilisation des composés phénoliques sous forme monomérique.

En résumé, les composés modèles permettent de retrouver les produits de dégradation hydrothermale des drêches de cassis de façon qualitative, bien que la composition moléculaire globale présente des différences entre le cas réel et le cas des mélanges modèles. L'utilisation de monomères ou de polymères pour représenter les fibres de la biomasse a une influence importante sur la représentativité des composés modèles. Ainsi, l'utilisation de composés modèles est intéressante pour simplifier les systèmes réactionnels et obtenir des informations fondamentales sur la chimie de la liquéfaction hydrothermale, mais peut, dans certains cas, avoir une représentativité limitée en comparaison des cas réels.

5. Conclusion : présentation du schéma réactionnel

Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre ont permis de montrer que l'étude de la conversion hydrothermale de monomères modèles, seuls et en mélanges de complexité variable, constitue une source importante d'informations pour la compréhension de la conversion hydrothermale de la biomasse, aussi bien d'un point de vue des observations macroscopiques que des mécanismes chimiques plus détaillés. Plusieurs chemins de dégradation des monomères modèles ont ainsi été mis en évidence, en fonction de la présence ou de l'absence d'hydroxyde de sodium. De même, quelques mécanismes d'interaction ont pu être identifiés, impactant principalement la composition de la bio-huile. A l'exception de quelques cas particuliers (réactions de Maillard, par exemple), les réactions d'interactions semblent tout de même être minoritaires en comparaison de la dégradation primaire des composés modèles. La comparaison des résultats de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis et de deux mélanges modèles a montré que le cas réel pouvait être qualitativement représenté à partir de mélanges modèles, contenant notamment des polymères modèles représentatifs des fibres de biomasse (cellulose et lignine). L'analyse des produits de réaction par GC-MS a montré que les systèmes réels étaient cependant bien plus complexes que les mélanges modèles. A partir des observations rapportées dans ce chapitre et des travaux de la littérature, un schéma réactionnel global est proposé en Figure 4-36, résumant de manière simplifiée l'ensemble des voies réactionnelles identifiées.

En explicitant les mécanismes observés pour le cas de quelques composés modèles, il est possible d'identifier les principales réactions dans lesquelles sont engagés les composés de la biomasse, et de fait les principales familles chimiques retrouvées dans la bio-huile ou dans la phase aqueuse. Cependant, du fait de la complexité bien plus importante des ressources réelles, le schéma réactionnel n'est absolument pas exhaustif. Par exemple, l'étude de la conversion hydrothermale de l'acide glutamique a abouti à la construction d'un schéma réactionnel faisant appel à plus de 20 réactions pour expliquer la formation des principaux produits de réaction observés. En considérant les 20 acides aminés présents naturellement dans la biomasse, cela porte le total à plus de 400 réactions pour les acides aminés pris individuellement. En tenant compte de toutes les réactions d'interactions possibles, le total des étapes élémentaires de conversion hydrothermale de la biomasse peut être facilement porté à plusieurs milliers. Faeth et al. [323] ont par exemple identifié plus de 30 000 molécules différentes dans les produits de liquéfaction hydrothermale de micro-algues, ce qui montre bien l'immense complexité des schémas réactionnels. Ainsi, établir un schéma exhaustif de l'ensemble des réactions et de leurs cinétiques associées semble présomptueux. Dans le chapitre suivant, une démarche plus macroscopique est mise en œuvre, afin de prédire les rendements de liquéfaction hydrothermale par des outils de régression polynomiale, à partir de la composition initiale de la matière organique (teneur en fibres cellulosiques et ligneuses, en protéines et en lipides).

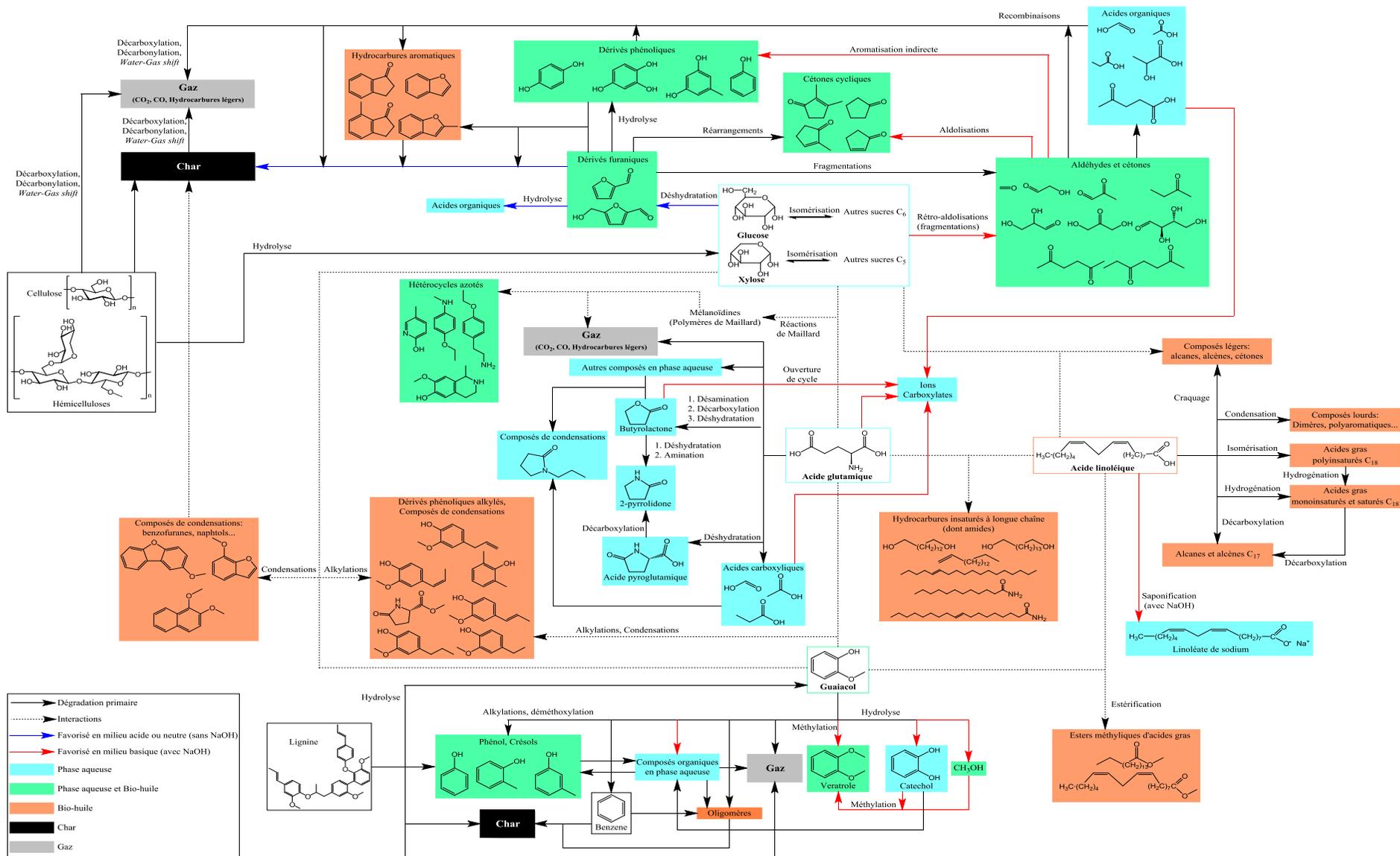


Figure 4-36. Schéma réactionnel de la conversion hydrothermale des composés modèles (300 °C, 60 min)

Chapitre 5 : Modélisation des rendements de liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires

La méthodologie de plans d'expérience de mélange présentée précédemment permet d'étudier la réactivité de composés modèles individuels et en mélange, et d'adopter une démarche en deux axes. Ainsi, l'approche mécanistique adoptée au chapitre 4 peut être combinée à une approche mathématique plus macroscopique. Cette dernière fait l'objet du chapitre 5, qui propose d'utiliser les résultats de conversion hydrothermale de molécules modèles pour construire des corrélations de prévision des rendements, adaptées au cas de résidus agroalimentaires réels. Suite à une comparaison des résultats de deux mélanges modèles avec le cas réel des drêches de cassis, des outils mathématiques de régression polynomiale seront utilisés, afin d'aboutir à des expressions permettant de prédire ces rendements en fonction de la composition initiale de la biomasse. Les corrélations choisies seront ensuite validées par comparaison des calculs avec des résultats expérimentaux issus de ce travail, mais aussi de la littérature.

1. Conversion hydrothermale de plusieurs mélanges modèles des drêches de cassis : représentativité des rendements

Alors que les monomères modèles ont été sélectionnés dans un souci de simplification maximale du système, dans le but d'identifier des schémas réactionnels, la question de la représentativité de ces composés par rapport aux cas réels se pose. La dernière partie du chapitre 4 a montré qu'il était possible de représenter qualitativement la composition moléculaire des produits de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis à partir de mélanges modèles, même si cette représentativité dépend de la nature des molécules modèles. Dans cette partie, les résultats de conversion hydrothermale de deux mélanges modèles à (300 °C, 60 min) sont comparés avec les résultats de la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis dans les mêmes conditions, en termes de rendements massiques des produits.

1.1. Rappel des mélanges modèles

Comme présenté dans la dernière partie du chapitre 4, les mélanges modèles ont été constitués à partir des quatre monomères modèles étudiés précédemment (glucose, acide glutamique, guaiacol, acide linoléique), ainsi qu'à partir de deux polymères représentatifs des fibres de biomasse (cellulose microcristalline et lignine alkali). L'objectif est de reconstituer la composition de la matière organique des drêches de cassis par des mélanges de molécules modèles. Le Tableau 5-1 rappelle la composition des deux mélanges modèles élaborés à partir de la composition des drêches de cassis.

Tableau 5-1. Composition des mélanges modèles des drêches de cassis
(% daf, daf : *dry ash free* = sec, hors cendres)

Composante de la biomasse	Composé modèle	Mélange 1	Mélange 2	Drêches de cassis
Cellulose – Hémicelluloses – Sucres	Glucose	30,7		30,6 ^(a)
	Cellulose		30,6	
Lignine	Guaïacol	36,3		36,2
	Lignine alkali		36,3	
Protéines	Acide glutamique	17,6	17,8	17,7
Lipides	Acide linoléique	15,4	15,4	15,5

^(a) Calculé par différence à partir des caractérisations des drêches de cassis (chapitre 2 et chapitre 4)

1.2. Comparaison des rendements de conversion hydrothermale des mélanges modèles avec le cas réel des drêches de cassis

La Figure 5-1 récapitule les rendements obtenus par conversion hydrothermale des mélanges modèles présentés dans le Tableau 5-1, comparés à ceux obtenus avec les drêches de cassis dans les mêmes conditions. Ici, les rendements massiques sont exprimés par rapport à la matière organique hors cendres, du fait de l'absence de cendres dans les mélanges modèles. Comme présenté dans le chapitre 2, le rendement de matière organique en phase aqueuse est calculé par différence.

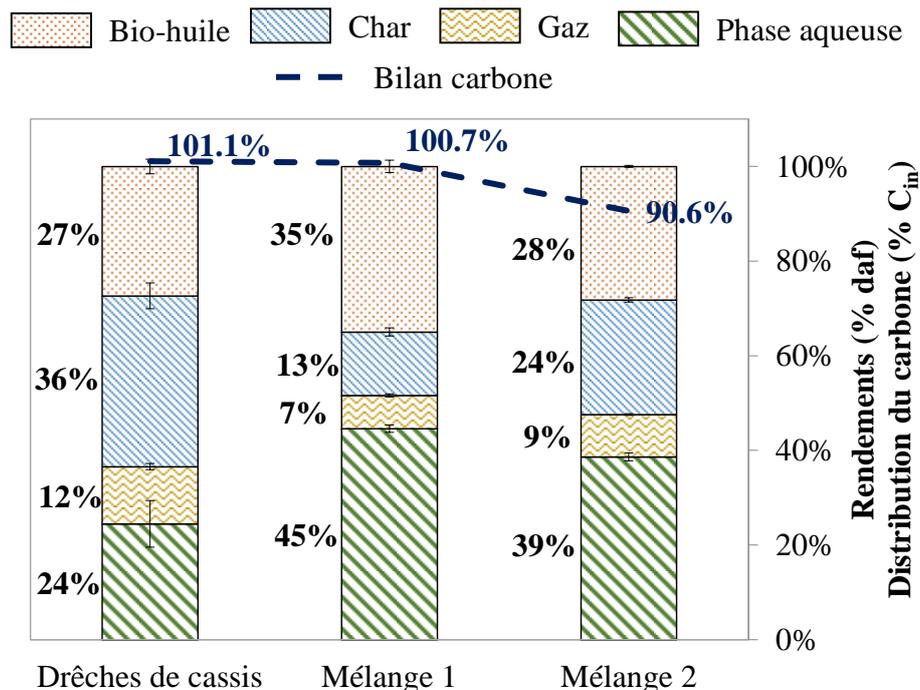


Figure 5-1. Rendements massiques (% , hors cendres) et bilan sur le carbone pour la conversion hydrothermale des drêches de cassis et de deux mélanges modèles

À l'image de l'analyse de la composition moléculaire des produits réalisée au chapitre 4, la comparaison des rendements massiques montre une meilleure représentativité du mélange 2 vis-à-vis du cas réel des drêches de cassis, en particulier pour le rendement en bio-huile. Ceci indique que les mélanges modèles contenant de la cellulose et de la lignine permettent de mieux représenter le cas réel. Des différences peuvent cependant être remarquées sur la Figure 5-1. Ainsi, dans le cas du mélange 1, ne contenant que des monomères, le rendement en bio-huile est surestimé tandis que le rendement de char est trois fois inférieur à celui obtenu avec les drêches de cassis. L'introduction de polymères représentatifs des fibres dans le cas du mélange 2 permet de mieux approcher les rendements réels de bio-huile et de char, mais mène à un rendement de char toujours inférieur au cas réel. Les différences de distribution entre le char et la bio-huile peuvent s'expliquer à l'aune de la nature des molécules modèles utilisées. En effet, deux contributions différentes à la formation de char sont identifiables : l'hydrolyse incomplète des fibres, et les réactions de recombinaison des intermédiaires réactifs (monomères modèles et leurs produits de dégradation). Dans le cas où les mélanges ne contiennent que des monomères modèles (mélange 1), le rendement en char est plus faible car ces mélanges simulent un cas « idéal », dans lequel les fibres sont totalement hydrolysées et où les monomères sont donc totalement disponibles. Au contraire, dans le cas où les mélanges modèles contiennent des biopolymères fibreux, l'hydrolyse incomplète de ces derniers peut aussi mener à une quantité de char plus importante. Cependant, dans le cas des mélanges modèles, les fibres cellulosiques et ligneuses ne sont pas liées entre elles comme dans le cas des biomasses réelles, ce qui peut expliquer le rendement plus faible de char.

De la même façon, la Figure 5-1 montre que les rendements de gaz sont sous-estimés dans le cas des mélanges modèles. Pour ces derniers, l'absence de sels à même de catalyser des réactions de formation de gaz peut être une hypothèse expliquant les plus faibles rendements en comparaison du cas réel : l'influence des sels inorganiques sur les chemins de formation de gaz a déjà été brièvement évoquée au chapitre 1 [110]. Bien que sous-estimé par rapport au cas réel, le rendement de gaz obtenus lors de la conversion du mélange 2 est à la fois supérieur au cas du mélange 1, et plus proche du cas réel des drêches de cassis : la formation plus importante de gaz dans le cas du mélange 2 indique que des chemins directs de formation de gaz à partir des fibres de biomasse ont lieu. Enfin, la liquéfaction hydrothermale des mélanges modèles résulte en un rendement plus important de matière organique en phase aqueuse par rapport au cas des drêches de cassis : ceci s'explique notamment par les plus faibles rendements des autres produits.

2. Etablissement de corrélations à partir de la conversion hydrothermale des monomères modèles

2.1. Rappel des résultats expérimentaux

Le Tableau 5-2 résume les rendements obtenus pour la conversion hydrothermale des monomères modèles convertis seuls et en mélanges.

Tableau 5-2. Rendements expérimentaux des produits de liquéfaction hydrothermale des monomères modèles (% de la masse initiale)

Essai N°	Composés modèles	Bio-huile	Char	Gaz	Phase aqueuse (par différence)
1	Glucose	6,4 (± 2,4)	40,0 (± 0,1)	8,3 (± 0,7)	45,3 (± 2,0)
2	Acide glutamique	0,0 (± 0,0)	0,0 (± 0,0)	4,9 (± 0,4)	95,1 (± 0,4)
3	Guaiacol	71,1 (± 11,3)	0,0 (± 0,0)	0,0 (± 0,0)	28,9 (± 11,2)
4	Acide linoléique	95,0 (± 2,5)	0,0 (± 0,0)	0,2 (± 0,2)	4,8 (± 2,3)
5	Glucose-Acide glutamique	12,7 (± 1,2)	24,6 (± 6,6)	12,8 (± 0,2)	49,9 (± 5,2)
6	Glucose-Guaiacol	27,3 (± 0,0)	35,4 (± 0,0)	3,8 (± 0,0)	33,6 (± 0,0)
7	Glucose-Acide linoléique	62,7 (± 0,0)	9,9 (± 0,0)	3,8 (± 0,0)	23,6 (± 0,0)
8	Acide glutamique-Guaiacol	21,4 (± 0,0)	0,0 (± 0,0)	1,3 (± 0,0)	77,3 (± 0,0)
9	Acide glutamique-Acide linoléique	58,6 (± 2,7)	0,0 (± 0,0)	1,9 (± 0,1)	39,5 (± 2,8)
10	Guaiacol-Acide linoléique	76,0 (± 7,6)	0,0 (± 0,0)	0,0 (± 0,0)	24,0 (± 7,6)
11	Glucose-Acide glutamique-Guaiacol	29,0 (± 2,0)	10,2 (± 0,0)	8,2 (± 0,0)	52,6 (± 2,0)
12	Glucose-Acide glutamique-Acide linoléique	43,5 (± 1,8)	13,5 (± 0,0)	8,7 (± 0,0)	34,3 (± 1,8)
13	Glucose-Guaiacol-Acide linoléique	51,9 (± 0,0)	0,0 (± 0,0)	2,6 (± 0,0)	45,5 (± 0,0)
14	Acide glutamique-Guaiacol-Acide linoléique	59,7 (± 0,0)	0,0 (± 0,0)	0,6 (± 0,0)	39,7 (± 0,0)
15	Mélange quaternaire (25 % chaque)	44,8 (± 3,8)	7,9 (± 0,0)	7,1 (± 0,0)	40,2 (± 3,8)
16	62,5 % Glucose – 12,5 % autres	24,6 (± 5,7)	32,0 (± 0,0)	7,1 (± 0,0)	36,2 (± 5,7)
17	62,5 % Acide glutamique – 12,5 % autres	25,8 (± 0,0)	4,1 (± 0,0)	7,6 (± 0,0)	62,5 (± 0,0)
18	62,5 % Guaiacol – 12,5 % autres	85,7 (± 0,0)	0,6 (± 0,0)	3,7 (± 0,0)	10,0 (± 0,0)
19	62,5 % Acide linoléique – 12,5 % autres	70,2 (± 0,0)	0,9 (± 0,0)	0,5 (± 0,0)	28,5 (± 0,0)

Comme déjà décrit au chapitre 4, la conversion hydrothermale des monomères modèles seuls permet de montrer que le glucose (essai n° 1) et l'acide glutamique (essai n° 2) sont les plus faibles contributeurs au rendement de bio-huile. En effet, le glucose produit principalement du char et des composés organiques en phase aqueuse, tandis que l'acide glutamique forme en majorité des composés organiques en phase aqueuse et une faible quantité de gaz. Au contraire, le guaiacol et l'acide linoléique contribuent de manière importante au rendement de bio-huile. Dans le cas des monomères modèles, la formation de char résulte majoritairement des réactions de repolymérisation entre les intermédiaires de dégradation du glucose. En effet, seuls les mélanges modèles contenant initialement du glucose ont résulté en une récupération de solide après la réaction.

La Figure 5-2 rappelle l'identification des interactions positives ou négatives réalisées au chapitre 4, en comparant les résultats expérimentaux avec les rendements calculés à partir d'une loi additive. Ce type de lois a été utilisé dans de précédents travaux de la littérature [56,105,221]. L'interaction est considérée comme positive quand le rendement expérimental dépasse le rendement calculé à partir de la loi additive (moyenne pondérée des rendements des composés modèles individuels).

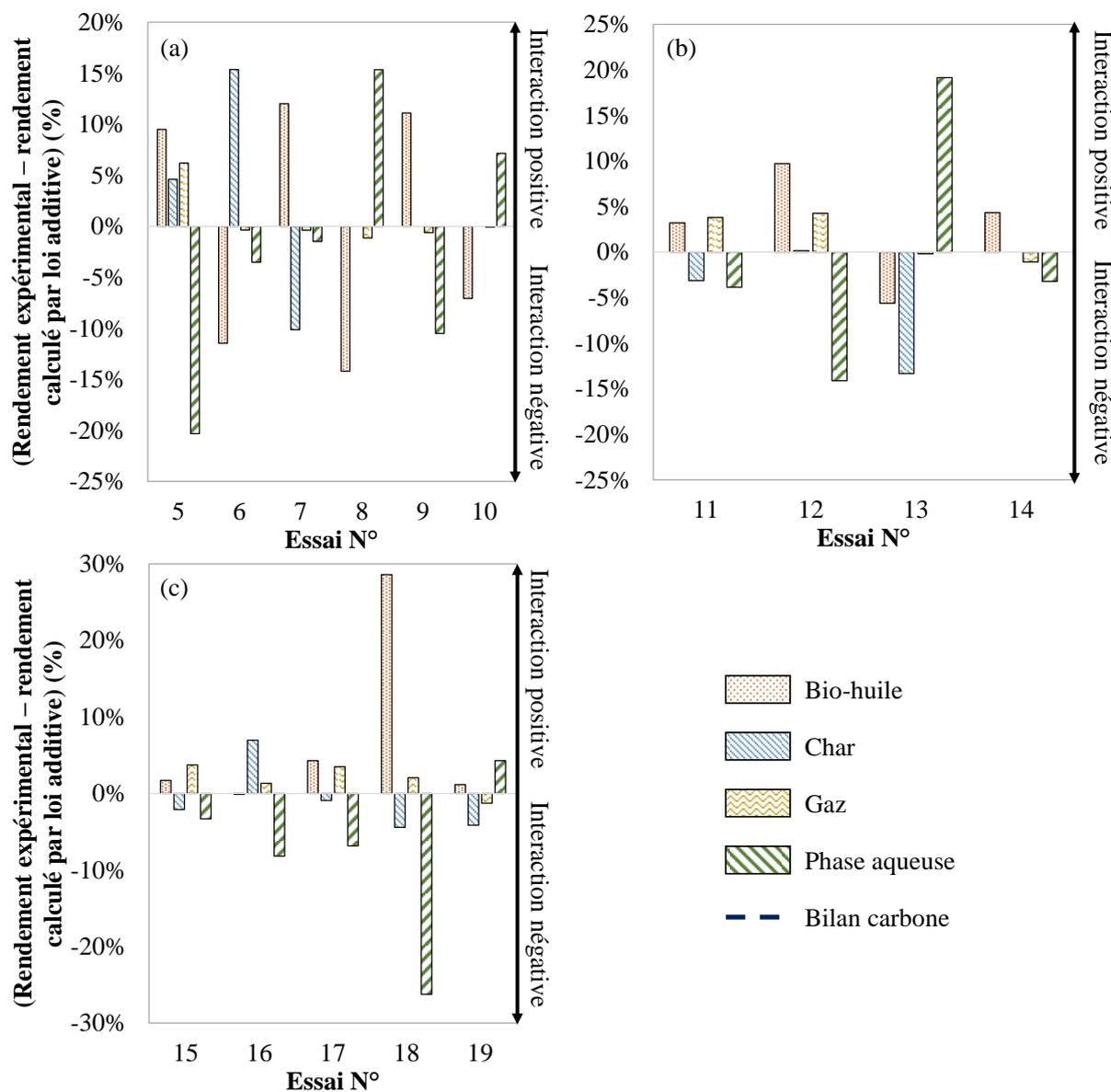


Figure 5-2. Comparaison entre les rendements expérimentaux et calculés par loi additive des produits de liquéfaction hydrothermale des monomères modèles (a : mélanges binaires, b : mélanges ternaires, c : mélanges quaternaires)

La figure ci-dessus rappelle les interactions identifiées au chapitre 4, comme par exemple la forte interaction entre les sucres et les acides aminés (essai n°5), l'interaction positive entre le glucose et l'acide linoléique pour la formation de bio-huile (essai n°7), ou encore entre l'acide glutamique et l'acide linoléique (essai n°9). Les résultats obtenus avec les mélanges ternaires et quaternaires sont en accord avec les observations réalisées sur les composés modèles individuels et les mélanges binaires. Par exemple, un mélange riche en glucose (essai n° 16)

résulte en un rendement plus important de char, tandis qu'un mélange riche en acide linoléique (essai n° 19) produit plus de bio-huile. Globalement, la comparaison des résultats expérimentaux avec les rendements calculés par une loi additive montre que les produits résultent à la fois de la conversion hydrothermale des composés individuels, mais aussi de phénomènes d'interactions.

2.2. Présentation des corrélations obtenues

A partir des résultats expérimentaux présentés dans la section précédente, les outils de régression polynomiale présentés au chapitre 2 ont été mis en œuvre afin d'établir les modèles de calcul des rendements en fonction de la composition initiale du mélange. Trois plans d'expérience différents, combinés à deux degrés de modèles de régression, ont mené à la construction de 6 corrélations pour chaque rendement. Le Tableau 5-3 récapitule les coefficients calculés pour chaque corrélation. Le nom des corrélations a été choisi en fonction :

- Du plan d'expérience utilisé : *l* pour le plan de Scheffé (4,2), 2 pour le plan de mélange axial et 3 pour le plan de mélange axial augmenté des mélanges binaires.
- Du produit considéré : *b* pour la bio-huile, *c* pour le char, *g* pour le gaz et *a* pour la phase aqueuse.
- Du degré du modèle de régression utilisé : *l* pour le modèle linéaire, *q* pour le modèle quadratique.

Dans le Tableau 5-3, les coefficients linéaires correspondent à la contribution individuelle de chaque composé modèle. Ces coefficients diffèrent peu d'une corrélation à l'autre, et confirment les observations réalisées au paragraphe précédent concernant la contribution de chaque espèce à la formation des produits. Par exemple, le guaiacol et l'acide linoléique sont les plus forts contributeurs au rendement de bio-huile. Le calcul des coefficients d'interaction binaire montre une plus grande variabilité. En particulier, les corrélations déterminées en utilisant le plan de mélange axial et le modèle quadratique (corrélations $2b,q$, $2c,q$, $2g,q$ et $2a,q$) ne correspondent pas aux interactions binaires observées à la lecture de la Figure 5-2. Par exemple, le coefficient b_{14} d'interaction entre le glucose et l'acide linoléique est négatif pour le rendement de bio-huile, alors qu'une interaction positive avait été identifiée en Figure 5-2. Le mauvais accord de ces corrélations avec les observations précédentes est sûrement dû au fait que les mélanges binaires n'entrent pas dans la constitution du plan de mélange axial, ce qui mène alors à une mauvaise estimation des interactions binaires. Pour les autres corrélations, les coefficients sont en bon accord avec les observations faites au paragraphe 2.1. Les coefficients de corrélation R^2 sont relativement proches de 1, montrant le bon accord des modèles avec les données expérimentales utilisées. Les coefficients de corrélation sont en général moins bons pour les modèles linéaires que pour les modèles quadratiques, ce qui semble cohérent avec des chemins de formation des produits à la fois à partir des composés seuls et de phénomènes d'interaction. Les corrélations décrites ici seront testées et validées dans la partie 4.

Tableau 5-3. Résumé des coefficients calculés à partir des résultats de liquéfaction hydrothermale des monomères modèles

	Plan d'expérience	Modèle	Corrélation	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₁₂	b ₁₃	b ₁₄	b ₂₃	b ₂₄	b ₃₄	R ²
Bio-huile	Scheffe (4,2)	Linéaire	1b,l	0,07	0,01	0,67	1,00							0,95
		Quadratique	1b,q	0,06	0,00	0,72	0,96	0,37	- 0,47	0,49	- 0,60	0,44	- 0,29	0,98
	Axial	Linéaire	2b,l	0,05	0,00	0,77	0,99							0,95
		Quadratique	2b,q	0,04	0,00	0,74	0,97	0,13	0,25	- 0,37	0,28	0,37	0,14	0,96
	Axial + Binaires	Linéaire	3b,l	0,07	0,01	0,72	1,00							0,93
		Quadratique	3b,q	0,03	0,00	0,75	0,97	0,36	- 0,22	0,37	- 0,24	0,43	- 0,18	0,94
Char	Scheffe (4,2)	Linéaire	1c,l	0,46	0,00	0,01	0,00							0,91
		Quadratique	1c,q	0,41	0,00	0,00	0,00	0,18	0,62	- 0,41	0,00	0,00	0,00	0,99
	Axial	Linéaire	2c,l	0,42	0,00	0,00	0,00							0,92
		Quadratique	2c,q	0,43	0,00	0,00	0,00	- 0,08	- 0,46	0,04	0,41	0,16	- 0,57	0,96
	Axial + Binaires	Linéaire	3c,l	0,46	0,00	0,00	0,00							0,87
		Quadratique	3c,q	0,45	0,00	0,00	0,00	0,12	0,23	- 0,60	0,00	0,00	0,00	0,92
Gaz	Scheffe (4,2)	Linéaire	1g,l	0,12	0,06	0,00	0,00							0,82
		Quadratique	1g,q	0,08	0,05	0,00	0,00	0,25	- 0,01	- 0,02	- 0,05	- 0,02	0,00	0,996
	Axial	Linéaire	2g,l	0,11	0,07	0,00	0,00							0,81
		Quadratique	2g,q	0,08	0,05	0,00	0,00	0,37	0,06	- 0,04	0,02	0,02	- 0,06	0,95
	Axial + Binaires	Linéaire	3g,l	0,13	0,07	0,00	0,00							0,78
		Quadratique	3g,q	0,08	0,05	0,00	0,00	0,30	0,02	0,00	- 0,01	- 0,01	0,00	0,96
Phase aqueuse	Scheffe (4,2)	Linéaire	1a,l	0,38	0,95	0,32	0,00							0,91
		Quadratique	1a,q	0,45	0,97	0,28	0,04	- 0,84	- 0,15	- 0,06	0,63	- 0,43	0,29	0,97
	Axial	Linéaire	2a,l	0,43	0,98	0,24	0,01							0,90
		Quadratique	2a,q	0,45	1,00	0,25	0,02	- 0,79	0,42	0,21	- 0,80	- 0,21	0,36	0,93
	Axial + Binaires	Linéaire	3a,l	0,38	0,97	0,28	0,00							0,86
		Quadratique	3a,q	0,46	1,00	0,25	0,02	- 0,90	- 0,11	0,18	0,37	- 0,52	0,31	0,92

3. Etablissement de corrélations à partir de la conversion hydrothermale de monomères et de polymères modèles

3.1. Rappel des résultats expérimentaux

Dans cette série d'expériences, les monomères modèles des fibres ont été remplacés par les polymères correspondants. Ainsi, la cellulose microcristalline a remplacé le glucose, et la lignine alkali a substitué le guaiacol. Seul le plan de Scheffé (4,2) a été mis en œuvre pour cette campagne expérimentale. Les résultats des expériences sont présentés dans le Tableau 5-4.

Tableau 5-4. Rendements expérimentaux des produits de liquéfaction hydrothermale des monomères et polymères (% de la masse initiale)

Essai N°	Composés modèles	Bio-huile	Char	Gaz	Phase aqueuse (par différence)
1'	Cellulose	5,6 (± 1,9)	40,9 (± 0,6)	10,3 (± 0,2)	43,3 (± 1,6)
2	Acide glutamique	0,0 (± 0,0)	0,0 (± 0,0)	4,9 (± 0,4)	95,1 (± 0,4)
3'	Lignine alkali	0,1 (± 0,1)	61,6 (± 2,3)	4,1 (± 0,3)	34,2 (± 2,3)
4	Acide linoléique	95,0 (± 2,5)	0,0 (± 0,0)	0,2 (± 0,2)	4,8 (± 2,3)
5'	Cellulose-Acide glutamique	7,3 (± 3,1)	22,9 (± 3,8)	15,5 (± 0,3)	54,3 (± 0,8)
6'	Cellulose-Lignine alkali	22,5 (± 1,5)	24,2 (± 0,7)	11,1 (± 0,1)	42,2 (± 2,2)
7'	Cellulose-Acide linoléique	61,6 (± 1,6)	10,2 (± 1,3)	4,5 (± 0,2)	23,7 (± 1,8)
8'	Acide glutamique-Lignine alkali	5,7 (± 1,8)	31,3 (± 0,2)	8,6 (± 0,1)	54,4 (± 1,8)
9	Acide glutamique-Acide linoléique	58,6 (± 2,7)	0,0 (± 0,0)	1,9 (± 0,1)	39,5 (± 2,8)
10'	Lignine alkali-Acide linoléique	40,2 (± 2,8)	38,9 (± 3,3)	2,4 (± 0,3)	18,5 (± 6,1)

Les résultats montrent que la conversion hydrothermale de la cellulose est très similaire à celle du glucose, mais produit tout de même une quantité supérieure de gaz. Ceci est l'indication de chemins directs de formation de gaz à partir du polymère, en comparaison de la dégradation du monomère. Au contraire, le comportement de la lignine diffère nettement de celui du guaiacol. La liquéfaction hydrothermale de la lignine génère un rendement négligeable de bio-huile, notamment au profit d'une grande quantité de char. La comparaison du cas de la lignine avec celui du guaiacol permet de montrer la résistance de la lignine à l'hydrolyse dans les conditions de l'étude. De la même façon que pour la cellulose, la formation directe de gaz à partir de lignine est observée.

Dans la Figure 5-3, les rendements expérimentaux sont comparés avec les rendements calculés à partir d'une loi additive. La comparaison montre que la majorité des interactions ont lieu en faveur de la bio-huile, et au détriment de la formation de char et du transfert de matière organique en phase aqueuse. Le rendement de bio-huile semble en particulier bénéficier fortement de l'interaction entre la cellulose et la lignine, au contraire de ce qui avait été observé dans le paragraphe 2.1 pour le mélange binaire entre le glucose et le guaiacol. Cette observation est probablement due à la nature basique de la lignine utilisée (lignine alkali). En effet, le chapitre 4

et l'étude de la littérature ont montré que le rendement de bio-huile produite à partir des polysaccharides et monosaccharides bénéficiait de conditions basiques, réduisant la formation de char [46]. En comparaison du cas des monomères modèles (Figure 5-2), les seules différences observables concernent les mélanges binaires contenant de la lignine (essais n° 6', 8' et 10').

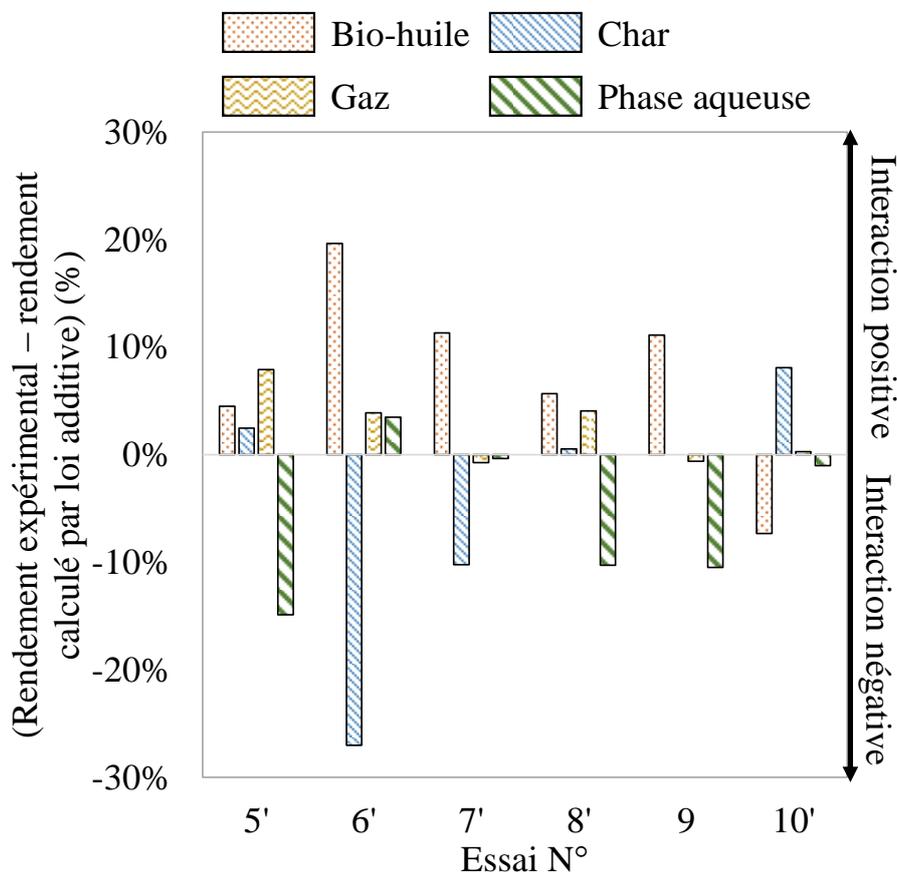


Figure 5-3. Comparaison entre les rendements expérimentaux et calculés par loi additive des produits de liquéfaction hydrothermale des monomères et polymères modèles

3.2. Présentation des corrélations obtenues

À partir des résultats expérimentaux présentés dans la section précédente, les outils de régression polynomiale présentés au chapitre 2 ont été mis en œuvre afin d'établir les modèles de calcul des rendements, en fonction de la composition initiale du mélange. La mise en œuvre du plan de mélange de Scheffé (4,2), combinée à deux degrés de modèles de régression, a mené à la construction de 2 corrélations pour chaque rendement. Le Tableau 5-5 récapitule les coefficients calculés pour chaque corrélation. Le nom des corrélations a été choisi de la même façon qu'expliqué dans la section 2.2.

Tableau 5-5. Résumé des coefficients calculés à partir des résultats de liquéfaction hydrothermale des monomères et polymères modèles

	Plan d'expérience	Modèle	Corrélation	b_1	b_2	b_3	b_4	b_{12}	b_{13}	b_{14}	b_{23}	b_{24}	b_{34}	R^2
Bio-huile	Scheffe (4,2)	Linéaire	4b,l	0,14	0,02	0,00	1,00							0,96
		Quadratique	4b,q	0,05	0,00	0,00	0,95	0,18	0,79	0,45	0,23	0,44	- 0,30	0,998
Char	Scheffe (4,2)	Linéaire	4c,l	0,33	0,00	0,64	0,00							0,86
		Quadratique	4c,q	0,41	0,00	0,62	0,00	0,10	- 1,09	- 0,41	0,02	0,00	0,32	0,995
Gaz	Scheffe (4,2)	Linéaire	4g,l	0,16	0,07	0,05	0,00							0,75
		Quadratique	4g,q	0,10	0,05	0,04	0,00	0,32	0,16	- 0,03	0,16	- 0,02	0,01	0,998
Phase aqueuse	Scheffe (4,2)	Linéaire	4a,l	0,41	0,90	0,33	0,02							0,96
		Quadratique	4a,q	0,43	0,95	0,34	0,05	- 0,60	0,14	- 0,01	- 0,41	- 0,42	- 0,04	0,994

Comme dans le cas des monomères modèles, les coefficients de contribution linéaire sont similaires pour un même rendement. Les coefficients d'interaction binaire montrent un bon accord avec les observations effectuées dans la Figure 5-3. Les coefficients de corrélation R^2 sont relativement bons, ce qui montre un bon accord des modèles avec les données expérimentales. Dans la partie 4 de ce chapitre, les corrélations établies à partir des résultats sur les composés modèles sont confrontées à des résultats de liquéfaction hydrothermale de mélanges tests et de résidus agroalimentaires réels, afin de les valider.

4. Sélection et validation des corrélations

4.1. Présentation des points de comparaison et résultats expérimentaux associés

A partir des différents plans d'expérience et des modèles de régression utilisés, 8 corrélations ont été élaborées pour décrire chaque rendement des produits de liquéfaction hydrothermale en fonction de la composition initiale du mélange en termes de fibres cellulosiques, de protéines, de lignine et de lipides. Cependant, toutes les corrélations ne sont pas nécessairement représentatives d'autres mélanges modèles et de cas réels. La validité des corrélations a été évaluée par comparaison des rendements calculés avec les rendements expérimentaux obtenus par liquéfaction hydrothermale de deux mélanges modèles tests, et de quatre résidus agroalimentaires réels. Le Tableau 5-6 présente les points tests, et la Figure 5-4 présente les rendements expérimentaux correspondants.

Tableau 5-6. Composition des mélanges modèles et des résidus agroalimentaires utilisés pour valider les corrélations (daf : *dry ash free* = sec, hors cendres)

Composition (% daf)	x ₁ : Cellulose-Hémicelluloses-Sucres	x ₂ : Protéines	x ₃ : Lignine	x ₄ : Lipides
Mélange modèle / Biomasse				
Mélange 1	30,7	17,6	36,3	15,4
Mélange 2	30,6	17,8	36,3	15,4
Drêches de cassis	30,6	17,7	36,2	15,5
Akènes de framboise	38,7	8,2	47,8	5,3
Drêches de brasserie	68,5	19,3	6,0	6,2
Marc de raisin	30,3	10,2	51,0	8,5

^(a) Calculé par différence à partir des caractérisations des ressources présentées au chapitre 2

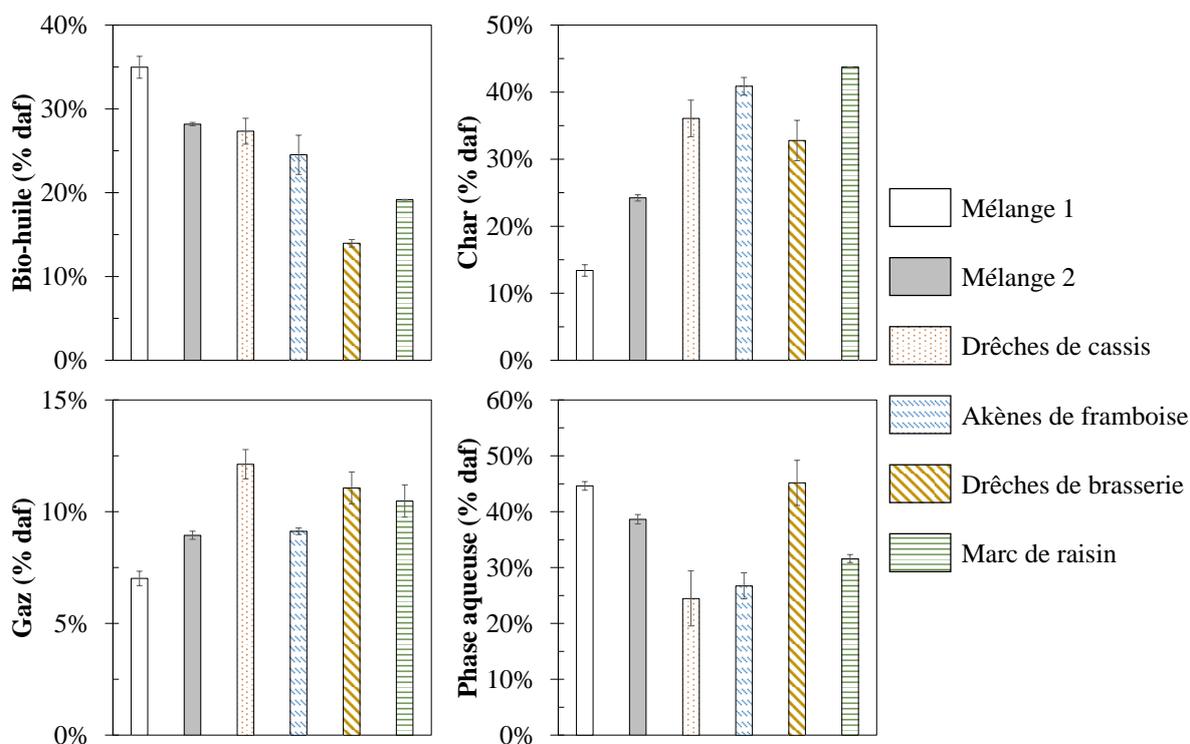


Figure 5-4. Rendements expérimentaux des produits de liquéfaction hydrothermale des deux mélanges modèles tests et de quatre résidus agroalimentaires (daf : *dry ash free* = sec, hors cendres)

La Figure 5-4 montre la variabilité des rendements de liquéfaction hydrothermale en fonction de la ressource ou du mélange initial. Par exemple, la liquéfaction hydrothermale des drêches de brasserie produit le plus faible rendement de bio-huile, correspondant au plus important transfert de matière organique en phase aqueuse. Le rendement de char est quant à lui similaire à celui obtenu avec les autres ressources. Ces résultats pour les drêches de brasserie peuvent être reliés à leur plus haute teneur en fibres cellulosiques et en sucres, en comparaison des autres ressources plus ligneuses (Tableau 5-6). En effet, la liquéfaction hydrothermale des fibres cellulosiques et des sucres produit principalement du char et des composés organiques en phase aqueuse. Au contraire, le marc de raisin produit le plus faible rendement de bio-huile et le plus fort rendement de char, ce qui peut être expliqué par sa forte teneur en lignine, qui est à la fois plus résistante à l'hydrolyse et un précurseur de la formation de char.

Dans la partie suivante, les résultats expérimentaux de la Figure 5-4 sont comparés aux rendements calculés au moyen des corrélations décrites dans les paragraphes précédents. L'objectif de cette comparaison est de sélectionner des corrélations adéquates pour décrire les rendements massiques des produits en fonction de la composition initiale de la biomasse.

4.2. Comparaison des résultats des corrélations avec les résultats expérimentaux des mélanges modèles

Dans ce paragraphe, les rendements calculés par les corrélations sont comparés avec les rendements expérimentaux de liquéfaction hydrothermale des deux mélanges modèles tests (Figure 5-5). Afin de mieux

visualiser la représentativité des corrélations, un intervalle de $\pm 5\%$ par rapport à chaque rendement expérimental est représenté en lignes pointillées sur la Figure 5-5.

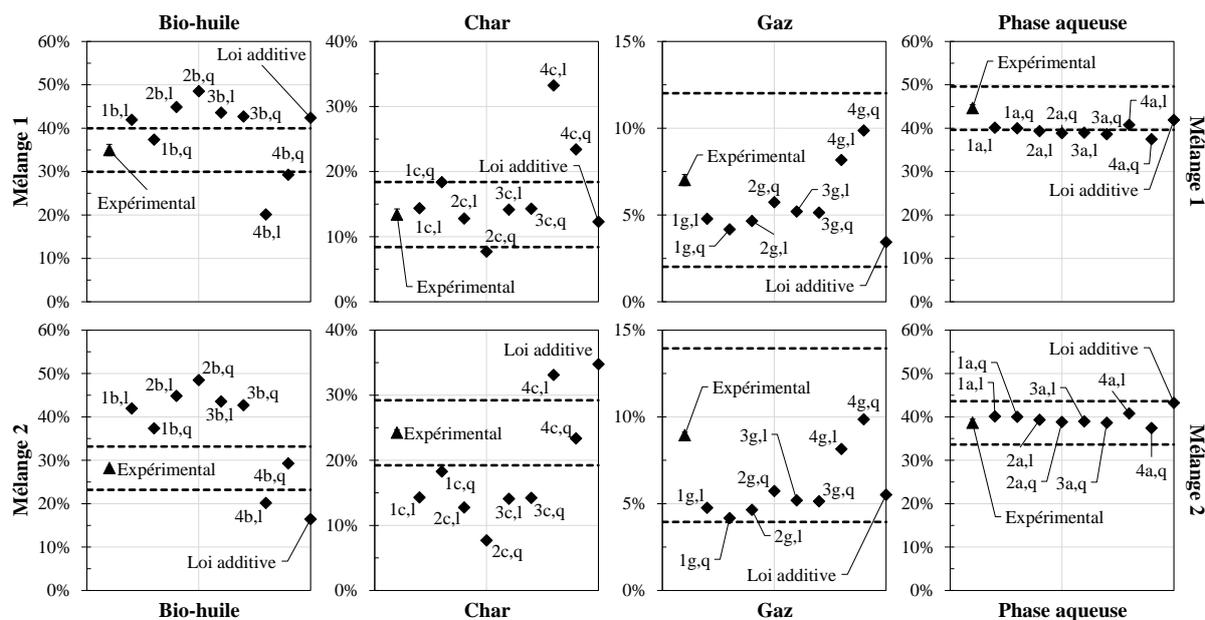


Figure 5-5. Comparaison entre les rendements expérimentaux et les rendements calculés par les corrélations dans le cas de deux mélanges modèles

Les résultats montrent qu'assez peu de corrélations sont à même de représenter les rendements de bio-huile obtenus par liquéfaction hydrothermale des mélanges modèles, dans l'intervalle de $\pm 5\%$ considéré. Ainsi, dans le cas du mélange 1, seule la corrélation $1b,q$ permet de modéliser, avec une surestimation de 2,4 %, le rendement de bio-huile. La seconde meilleure corrélation dans ce cas est la corrélation $4b,q$ qui sous-estime le rendement de $-5,7\%$ en absolu. C'est cette même corrélation qui permet de décrire avec une bonne précision le rendement expérimental de bio-huile dans le cas du mélange 2.

Les rendements expérimentaux de char sont généralement bien représentés par les corrélations, même si les expressions établies à partir des monomères modèles sous-estiment systématiquement les rendements de char dans le cas du mélange 2. Ceci peut être lié à la nature polymérique des fibres, absentes du mélange 1 et présentes dans le cas du mélange 2. Comme déjà évoqué dans la section 1.2, le char peut provenir de réactions de recombinaisons d'intermédiaires réactifs, mais aussi d'une hydrolyse incomplète des fibres.

Les rendements expérimentaux de gaz sont généralement bien représentés par les corrélations, même si les expressions issues de l'exploitation des résultats des monomères modèles sous-estiment souvent les rendements. Ceci indique l'occurrence de chemins directs de formation de gaz à partir des polymères fibreux.

Enfin, les rendements expérimentaux de matière organique en phase aqueuse sont généralement bien modélisés par les corrélations. Celles-ci mènent cependant à une sous-estimation systématique dans le cas du mélange 1, probablement du fait d'une surestimation du rendement de bio-huile.

L'exploitation des résultats sur les mélanges modèles permet de montrer que les corrélations construites à partir des plans d'expérience utilisant les monomères modèles ne sont pas représentatives des mélanges modèles contenant de la cellulose et de la lignine. Ceci est notamment vrai pour les rendements de char et de bio-huile.

Quelques corrélations sont utilisables pour représenter les rendements expérimentaux de liquéfaction hydrothermale des mélanges modèles. Dans le paragraphe suivant, les rendements calculés par ces corrélations sont comparés aux rendements expérimentaux de ressources réelles.

4.3. Comparaison des résultats des corrélations avec les résultats expérimentaux de résidus agroalimentaires réels

Dans cette partie, les rendements calculés par les corrélations décrites précédemment sont comparés avec les rendements expérimentaux de liquéfaction hydrothermale de quatre résidus agroalimentaires réels : drêches de cassis, akènes de framboise, drêches de brasserie et marc de raisin. Pour évaluer la représentativité des corrélations, un intervalle de $\pm 5\%$ par rapport à chaque rendement expérimental est également représenté en lignes pointillées sur les figures des paragraphes suivants.

4.3.1. Rendements de bio-huile

La Figure 5-6 compare les rendements de bio-huile calculés avec les rendements expérimentaux de liquéfaction hydrothermale des quatre résidus agroalimentaires réels étudiés.

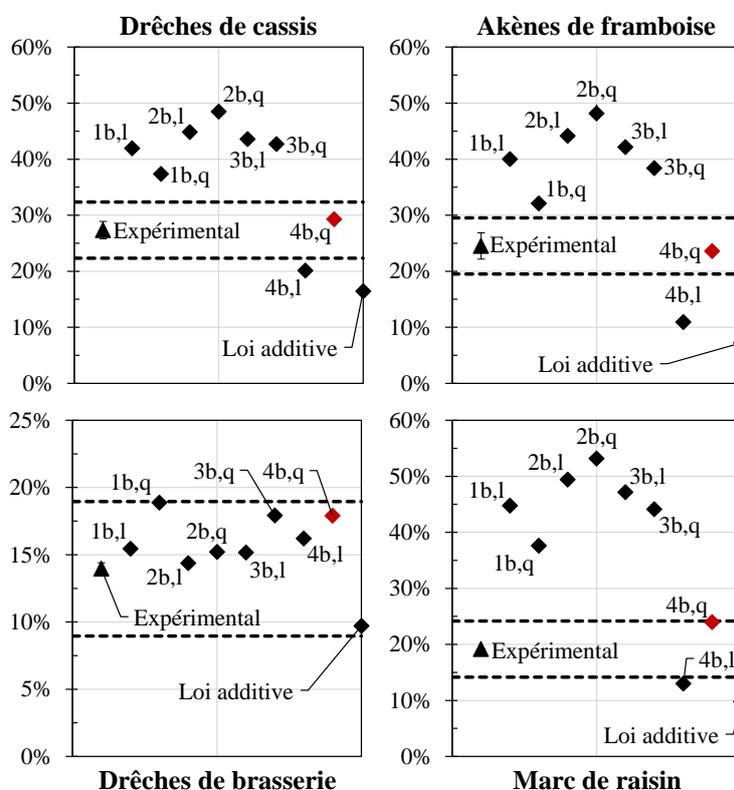


Figure 5-6. Comparaison entre les rendements de bio-huile expérimentaux et les rendements calculés par les corrélations dans le cas de quatre résidus agroalimentaires

Les résultats des rendements de bio-huile montrent que la corrélation $4b,q$, établie à partir des résultats de la section 3.1, permet de prédire les rendements massiques dans un intervalle de $\pm 5\%$ pour la plupart des ressources. D'autres corrélations paraissent plus adaptées pour des ressources spécifiques, mais elles ne peuvent

être appliquées à l'ensemble des résidus agroalimentaires considérés dans cette étude. C'est par exemple le cas des corrélations obtenues à partir des monomères modèles (corrélations $1b,l$ à $3b,q$) qui semblent bien adaptées au cas spécifique des drêches de brasserie. Cependant, ces mêmes corrélations surestiment de façon importante les rendements en bio-huile pour les autres résidus agroalimentaires étudiés. Ceci est probablement lié à la composition très différente des fibres des drêches de brasserie en comparaison des autres ressources, qui serait à l'origine d'une grande différence de réactivité. En effet, bien que la teneur en fibres totales soit comparable, les fibres des drêches de brasserie sont principalement cellulosiques et peu ligneuses (Tableau 5-6). Ainsi, la corrélation $4b,q$ a été choisie pour modéliser le rendement en bio-huile en fonction de la composition initiale de la biomasse. Elle permet de modéliser avec un bon accord les rendements expérimentaux de bio-huile : les rendements calculés diffèrent en absolu de - 0,9 à + 4,8 % des rendements expérimentaux.

4.3.2. Rendements de char

La Figure 5-7 compare les rendements de char calculés avec les rendements expérimentaux de liquéfaction hydrothermale des quatre résidus agroalimentaires réels étudiés.

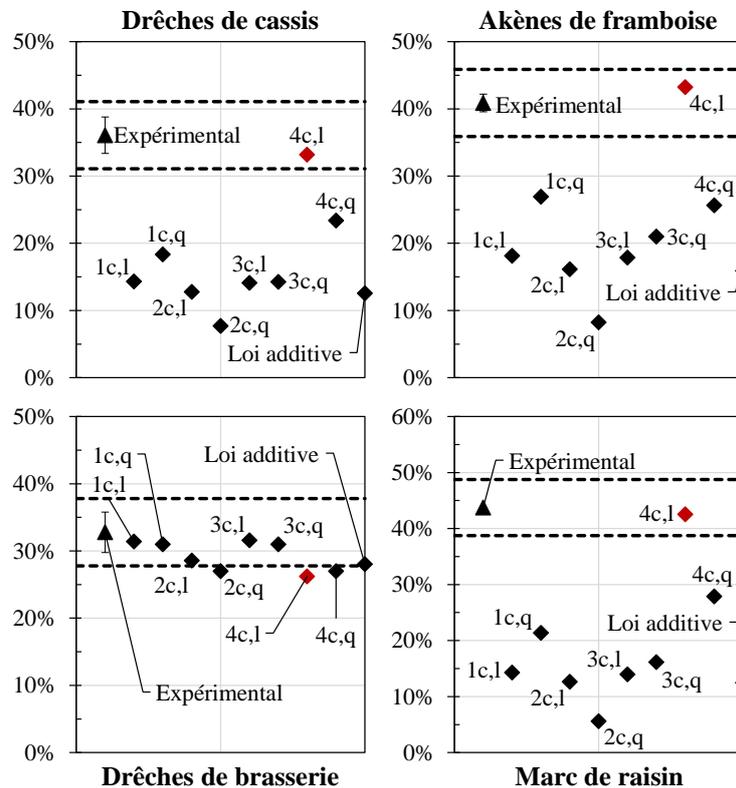


Figure 5-7. Comparaison entre les rendements de char expérimentaux et les rendements calculés par les corrélations dans le cas de quatre résidus agroalimentaires

La comparaison des rendements expérimentaux de char avec les rendements calculés par les corrélations montre que la corrélation $4c,l$ est la plus représentative pour la majorité des ressources de l'étude. En effet, les rendements de char pour les drêches de cassis, les akènes de framboise et le marc de raisin sont calculés avec une sous-estimation maximale de - 2,9 % et une surestimation maximale de + 2,3 % en absolu. La corrélation $4c,l$ semble toutefois moins précise pour modéliser le rendement de char formé par liquéfaction hydrothermale des

drêches de brasserie. Celui-ci est en effet sous-estimé en absolu de - 6,6 % par rapport au rendement expérimental. Ceci peut être expliqué par la nature différente des fibres contenues dans les drêches de brasserie. Contrairement aux autres ressources, les fibres des drêches de brasserie sont pauvres en lignine et riches en fibres cellulosiques. Ces dernières sont bien plus réactives que la lignine dans l'eau sous-critique [82]. De ce fait, il est probable que les mécanismes de formation du char soient différents. Alors que le char résulte principalement d'une mauvaise hydrolyse de la lignine dans le cas des ressources les plus ligneuses, sa formation est le fait de recombinaisons d'intermédiaires réactifs issus de la dégradation des fibres cellulosiques et des sucres pour les drêches de brasserie. Ceci peut expliquer que les corrélations basées sur les monomères modèles font preuve d'une meilleure précision vis-à-vis de la formation de char dans le cas des drêches de brasserie.

4.3.3. Rendements de gaz

La Figure 5-8 compare les rendements de gaz calculés avec les rendements expérimentaux de liquéfaction hydrothermale des quatre résidus agroalimentaires réels étudiés.

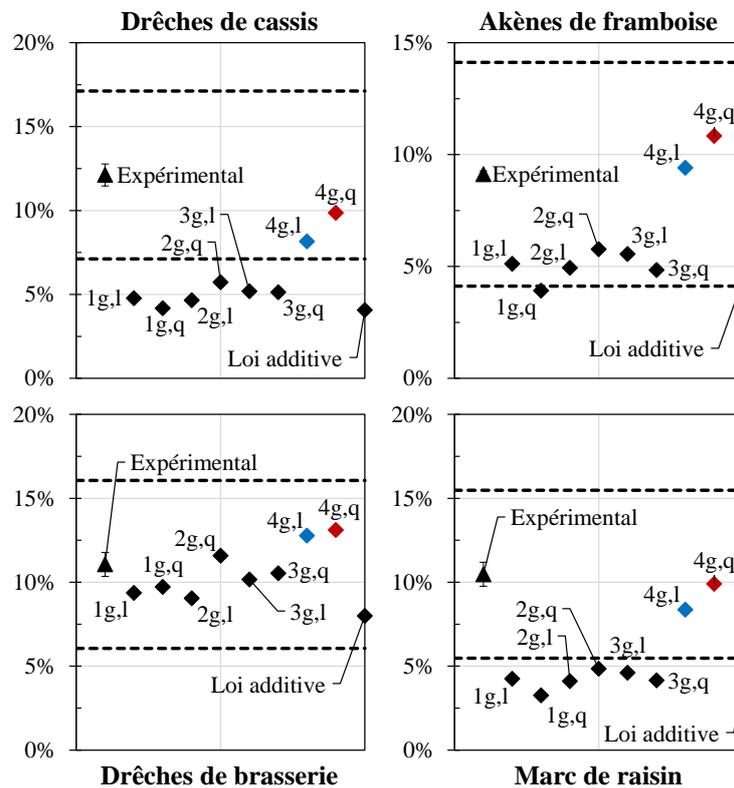


Figure 5-8. Comparaison entre les rendements de gaz expérimentaux et les rendements calculés par les corrélations dans le cas de quatre résidus agroalimentaires

La comparaison des rendements expérimentaux de gaz avec les rendements calculés montre que les corrélations *4g,l* et *4g,q* permettent de bien décrire la formation de gaz au cours de la liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires étudiés. Comme précédemment pour les rendements de bio-huile et de char, les corrélations obtenues à partir des monomères modèles ne permettent de modéliser que le cas des drêches de brasserie avec un bon accord. Au contraire, elles sous-estiment les rendements de gaz pour l'ensemble des autres ressources. Chimiquement, ces différences indiquent de potentielles voies différentes de formation des gaz entre

les drêches de brasserie et les trois autres résidus agroalimentaires étudiés : alors que le gaz est principalement issu de la conversion des monomères et de leurs produits de dégradation dans le cas des drêches de brasserie, les principaux mécanismes de formation de gaz pour les trois autres biomasses semblent plutôt être liés à la dégradation des fibres polymériques. Malgré ces différences, la corrélation $4g,q$ a été choisie car elle permet de prédire avec une bonne précision les rendements de gaz pour l'ensemble des ressources. Ainsi, les rendements de gaz sont sous-estimés au maximum de $-2,3\%$ et surestimés au maximum de $+2,0\%$ en absolu.

4.3.4. Rendements de matière organique en phase aqueuse

La Figure 5-9 compare les rendements de matière organique en phase aqueuse calculés, avec les rendements expérimentaux de liquéfaction hydrothermale des quatre résidus agroalimentaires réels étudiés.

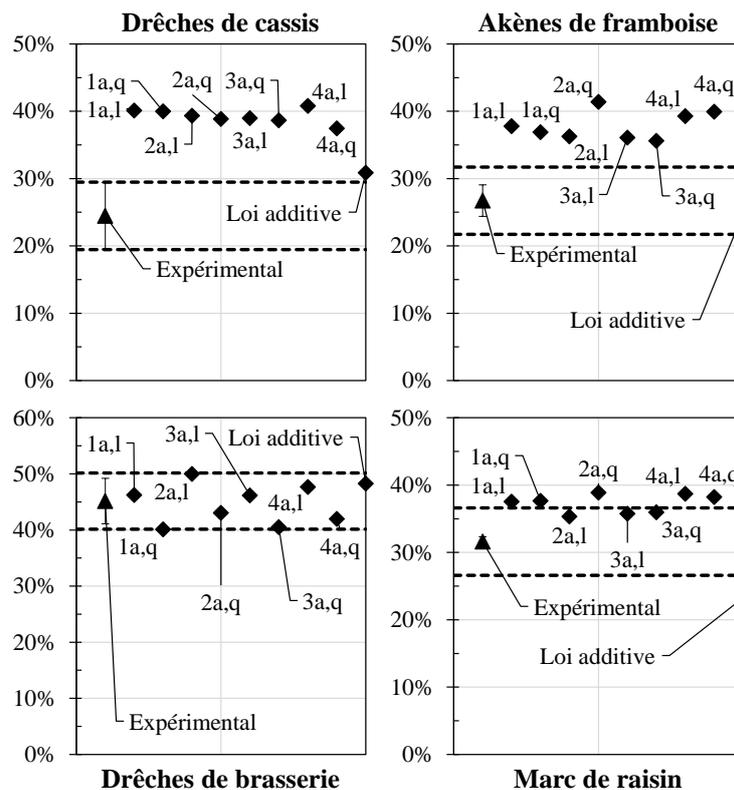


Figure 5-9. Comparaison entre les rendements de matière organique en phase aqueuse expérimentaux et les rendements calculés par les corrélations dans le cas de quatre résidus agroalimentaires

Enfin, les résultats montrent qu'aucune corrélation ne permet de prédire avec précision les rendements de matière organique en phase aqueuse dans le cas des drêches de cassis et des akènes de framboise, même si une loi additive semble pouvoir correspondre. Dans le cas des drêches de brasserie et du marc de raisin, la plupart des corrélations permettent de prédire les rendements avec une précision de $\pm 5\%$. Ici, les résultats montrent qu'il est impossible de choisir une seule corrélation pour représenter l'ensemble des rendements massiques de matière organique en phase aqueuse. De ce fait, le choix a été fait d'élaborer une nouvelle corrélation pour la phase aqueuse, construite comme une combinaison linéaire des corrélations choisies pour la bio-huile, le char et le gaz. Ceci est de plus cohérent avec la procédure expérimentale mise en œuvre dans ce travail, où le rendement de la phase aqueuse est calculé par différence. L'ensemble des corrélations choisies est résumé dans la partie 4.4.

4.4. Résumé et validation des corrélations

La partie précédente a montré que certaines corrélations pouvaient être utilisées pour prédire avec une bonne précision les rendements massiques de liquéfaction hydrothermale de la biomasse. Malgré que le choix ait été fait d'utiliser une corrélation unique pour chaque rendement, les paragraphes précédents ont montré que des corrélations pouvaient être plus adaptées dans certains cas spécifiques, et plusieurs observations importantes ont été réalisées quant à l'influence de la quantité et de la nature des fibres de biomasse. En effet, celles-ci ont un rôle prépondérant sur les résultats de la liquéfaction hydrothermale. C'est notamment ce qu'illustre le plus mauvais accord des corrélations établies à partir de monomères modèles vis-à-vis des mélanges et des biomasses riches en fibres polymériques. En particulier, deux cas peuvent être distingués :

- Dans les cas du mélange 1 et des drêches de brasserie, les corrélations établies à partir des monomères modèles sont les plus adaptées. Ceci indique que les produits de liquéfaction hydrothermale pour le mélange 1 et les drêches de brasserie sont principalement formés par la conversion des monomères et de leurs produits de dégradation. En particulier, les drêches de brasserie sont à la fois riches en fibres cellulosiques et en sucres, et pauvres en lignine. Il en résulte une formation relativement importante de char – principalement par recombinaison d'intermédiaires réactifs issus de la dégradation des sucres –, et de matière organique en phase aqueuse. Ceci est en accord avec les résultats de conversion hydrothermale des sucres présentée au chapitre 4, et de la cellulose présentée dans la section 3.1 de ce chapitre.
- Dans les cas du mélange 2 et des autres résidus agroalimentaires (drêches de cassis, akènes de framboise, marc de raisin), les corrélations établies en utilisant des polymères pour représenter les fibres de biomasse sont les plus adaptées. En effet, dans ces cas-là, les rendements de bio-huile sont surestimés par les corrélations établies à partir des monomères modèles, tandis que les rendements de char et gaz sont souvent sous-estimés, menant à une surestimation du rendement de matière organique en phase aqueuse. Ceci indique l'occurrence d'autres mécanismes de formation des produits, à partir des polymères fibreux. La surestimation des rendements de bio-huile et la sous-estimation des rendements de char sont en particulier liées au caractère monomérique ou polymérique des molécules modèles utilisées. En effet, deux voies de formation du char peuvent être mises en évidence : par recombinaison des intermédiaires réactifs (monomères modèles et leurs produits de dégradation), ou directement à partir des polymères fibreux en raison d'une mauvaise hydrolyse de ceux-ci. Le mélange 2 et les trois résidus agroalimentaires considérés ici se caractérisent par une forte teneur en lignine (Tableau 5-6), à l'inverse du mélange 1 et des drêches de brasserie. La lignine étant plus résistante à l'hydrolyse que les fibres cellulosiques, il en résulte une formation de char plus importante. Au contraire, le rendement de bio-huile est surestimé car les mélanges riches en monomères ou en fibres cellulosiques (mélange 1 et drêches de brasserie) représentent un cas « idéal » où les fibres sont totalement hydrolysées, et les monomères totalement disponibles pour contribuer à la formation de bio-huile. Par exemple, le guaiacol va fortement contribuer au rendement de bio-huile alors que son analogue polymérique (lignine) forme principalement du char. De la même façon, les rendements de gaz sont sous-estimés par les corrélations établies à partir des monomères modèles, indiquant que des mécanismes directs de formation de gaz à partir des polymères fibreux ont lieu.

Malgré les nuances évoquées ci-dessus, le choix a été fait dans ce document de sélectionner une corrélation unique pour calculer les rendements de liquéfaction hydrothermale des quatre résidus agroalimentaires étudiés. Les coefficients des corrélations choisies sont résumés dans le Tableau 5-7 ci-dessous. Le Tableau 5-8 présente quant à lui les résultats des tests statistiques permettant d'évaluer la significativité des corrélations (*valeurs p* issues des tests de Fisher), et la significativité des paramètres (*valeurs p* issues des tests de Student).

Tableau 5-7. Coefficients des corrélations prédictives choisies pour décrire les rendements massiques de liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires

Produit	Corrélation	b_1	b_2	b_3	b_4	b_{12}	b_{13}	b_{14}	b_{23}	b_{24}	b_{34}	R^2
Bio-huile	$4b,q$	0,05	0,00	0,00	0,95	0,18	0,79	0,45	0,23	0,44	-0,30	0,998
Char	$4c,l$	0,33	0,00	0,64	0,00							0,86
Gaz	$4g,q$	0,10	0,05	0,04	0,00	0,32	0,16	-0,03	0,16	-0,02	0,01	0,998
Phase aqueuse ^(a)	$1-(4b,q + 4c,l + 4g,q)$	0,48	0,05	0,68	0,95	0,50	0,94	0,42	0,39	0,42	-0,28	0,91 ^(b)

^(a) Les coefficients correspondent à $(1-Y_A)$; ^(b) Testés vis-à-vis des résultats du Tableau 5-4

Tableau 5-8. Résultats des tests de Fisher et *valeurs p* associées pour les corrélations sélectionnées, et *valeurs p* associées aux tests de Student pour l'évaluation de la significativité des coefficients

	4b,q (Bio-huile)	4c,l (Char)	4g,q (Gaz)	1-(4b,q + 4c,l + 4g,q) (Phase aqueuse)
Test de Fisher (valeur p)	583,9 ($1,9 \cdot 10^{-14}$)	35,7 ($8,8 \cdot 10^{-8}$)	641,4 ($1,1 \cdot 10^{-14}$)	13,57 ($5,2 \cdot 10^{-5}$)
b_1	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$
b_2	1,0	1,0	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$
b_3	$9,4 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$
b_4	$1,0 \cdot 10^{-15}$	1,0	$4,0 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-16}$
b_{12}	$3,0 \cdot 10^{-2}$		$3,3 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
b_{13}	$2,1 \cdot 10^{-7}$		$2,0 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
b_{14}	$4,3 \cdot 10^{-5}$		$8,4 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
b_{23}	$9,4 \cdot 10^{-3}$		$8,2 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
b_{24}	$4,0 \cdot 10^{-5}$		$1,9 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$
b_{34}	$1,6 \cdot 10^{-3}$		$2,6 \cdot 10^{-1}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$

Le Tableau 5-8 permet de vérifier la bonne significativité statistique des corrélations, illustrée par l'obtention de faibles *valeurs p* lors des tests de Fisher, toutes inférieures à $5,2 \cdot 10^{-5}$. De plus, l'évaluation de la significativité des paramètres, par les tests de Student, confirme les observations précédemment réalisées quant aux contributions des diverses espèces initialement contenues dans la biomasse à la formation des produits :

- Rendement de bio-huile : tous les paramètres sont significatifs à un niveau supérieur à 97 %, à l'exception de x_2 (protéines) et x_3 (lignine).
- Rendement de char : tous les paramètres sont significatifs à un niveau supérieur à 99 %, à l'exception de x_2 (protéines) et x_4 (lipides).

- Rendement de gaz : tous les paramètres sont significatifs à un niveau supérieur à 98 %, à l'exception de x_4 (lipides) et x_3x_4 (interaction binaire entre la lignine et les lipides).
- Rendement de phase aqueuse : tous les paramètres sont significatifs à un niveau supérieur à 99 %, du fait de la construction mathématique de cette corrélation (par différence). Ceci est aussi en accord avec le schéma réactionnel proposé par Valdez *et al.* [232] suggérant des contributions des biomolécules à la formation de bio-huile et d'organiques en phase aqueuse, préliminaires à des réactions de dégradation.

Comme l'illustre le Tableau 5-7, des modèles polynomiaux quadratiques ont été retenus pour calculer les rendements de bio-huile et de gaz, tenant compte des interactions binaires entre les composants de la biomasse. Des interactions binaires importantes ont par exemple été observées entre les composés modèles des fibres cellulosiques et des protéines, *via* les réactions de Maillard. Au contraire, une corrélation linéaire a été choisie pour modéliser les rendements de char à partir des teneurs en fibres cellulosiques et en lignine des ressources. La nature linéaire de cette corrélation indique que la principale contribution au rendement de char est le fait des fibres initialement contenues dans la biomasse, et que les phénomènes d'interaction ont un impact plus faible. A partir de ces corrélations, la Figure 5-10 montre la comparaison entre les rendements calculés et les rendements expérimentaux des quatre résidus agroalimentaires.

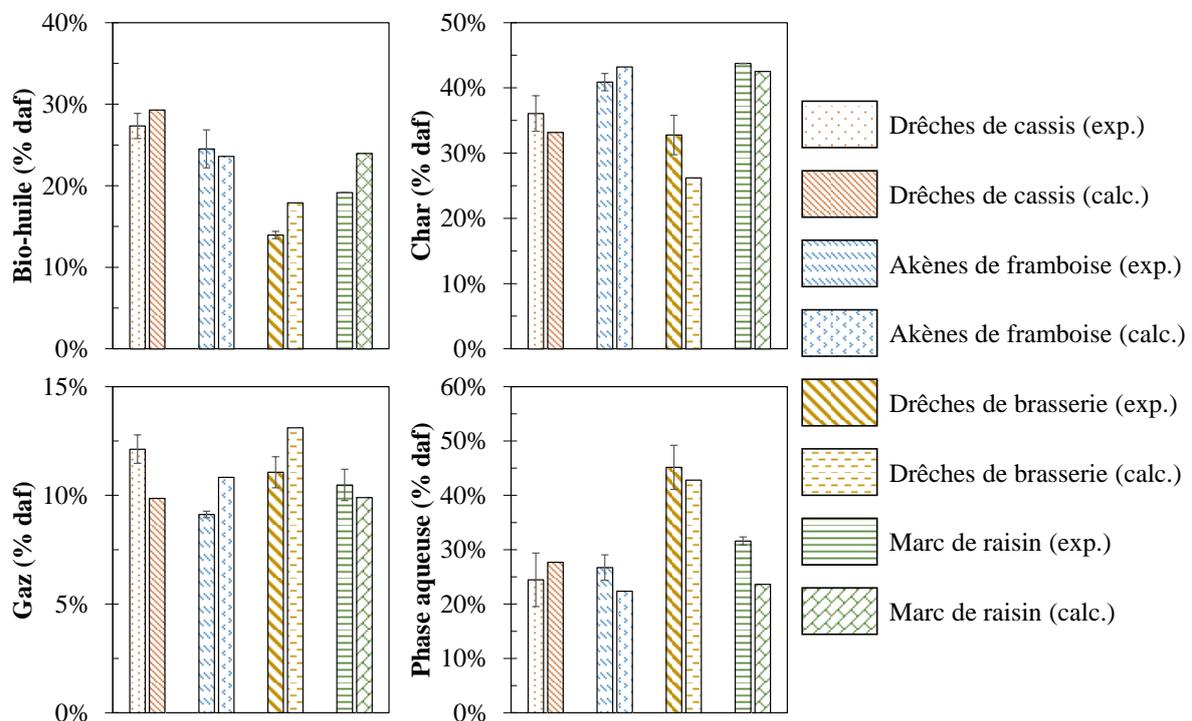


Figure 5-10. Comparaison entre les rendements calculés et les rendements expérimentaux de liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires

Comme le montre la figure ci-dessus, les corrélations choisies permettent de représenter avec une bonne précision les résultats expérimentaux de la liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires. Les rendements calculés varient ainsi en absolu entre - 0,9 et + 4,8 % des rendements expérimentaux de bio-huile, entre - 6,6 et + 2,3 % des rendements expérimentaux de char, entre - 2,3 et + 2,0 % des rendements expérimentaux de gaz, et entre - 8,0 et + 3,2 % des rendements expérimentaux de matière organique en phase

aqueuse. En considérant l'erreur expérimentale, les corrélations choisies sont donc en bon accord avec les résultats de liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires étudiés.

Dans la Figure 5-11, les capacités de prévision des corrélations utilisées ci-dessus sont comparées avec d'autres corrélations, développées dans la littérature pour la liquéfaction hydrothermale de micro-algues [56,105,233]. Cette comparaison se base sur les résultats obtenus dans ce travail, et sur des résultats de la littérature rapportant à la fois les analyses biochimiques des ressources et les rendements de bio-huile, pour des conditions opératoires proches de celles de ce chapitre (300 °C). L'objectif de la comparaison est d'élargir la variété des ressources dont les résultats de liquéfaction hydrothermale peuvent être calculés par les corrélations. Par conséquent, la comparaison inclut des biomasses algales [51,56,60,232,233], mais aussi des ressources lignocellulosiques et des déchets organiques ([59,60,72,240,241], ainsi que les résultats de ce travail. En raison d'un manque de travaux sur les autres produits, les comparaisons ont uniquement été réalisées dans le cas des rendements de bio-huile.

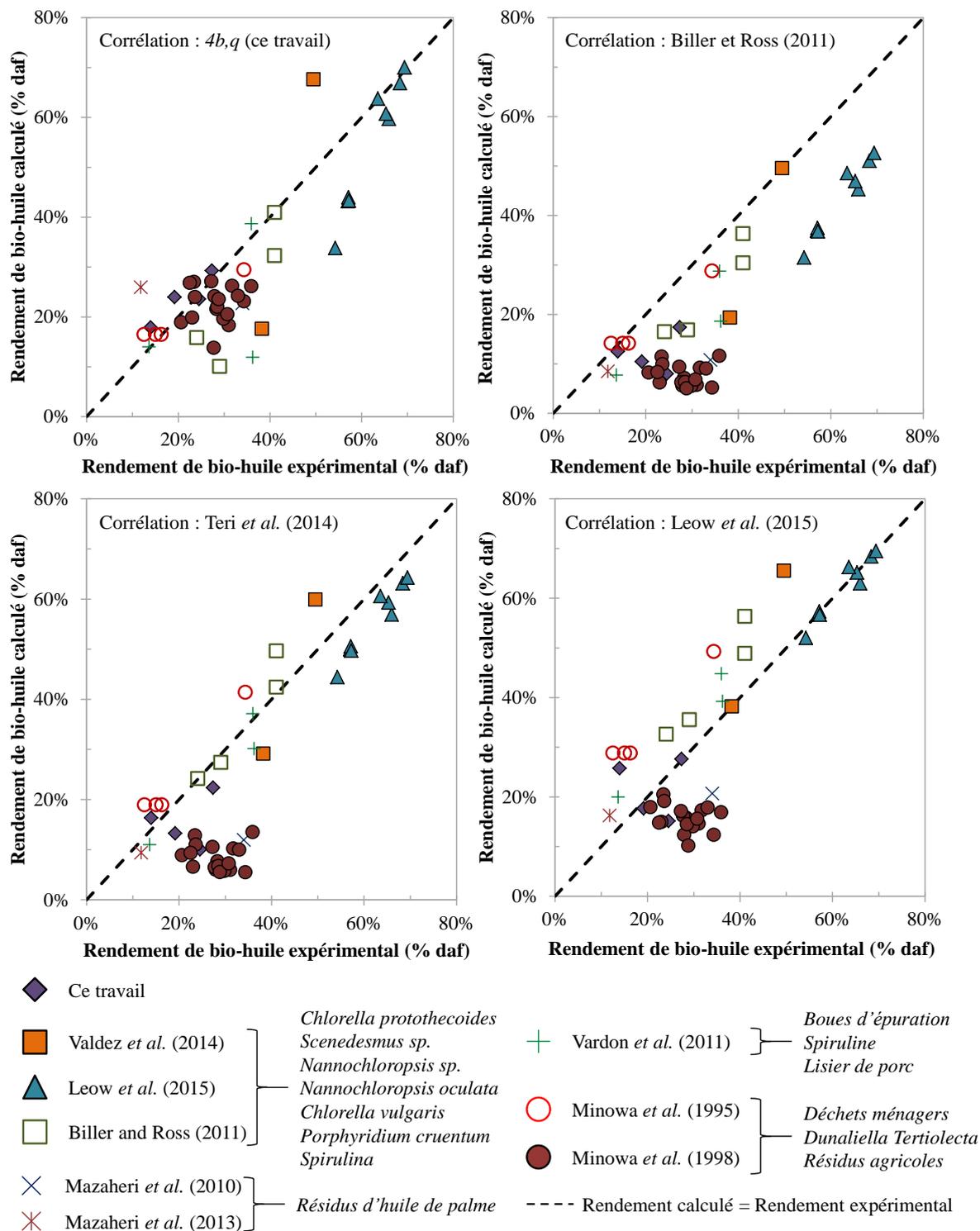


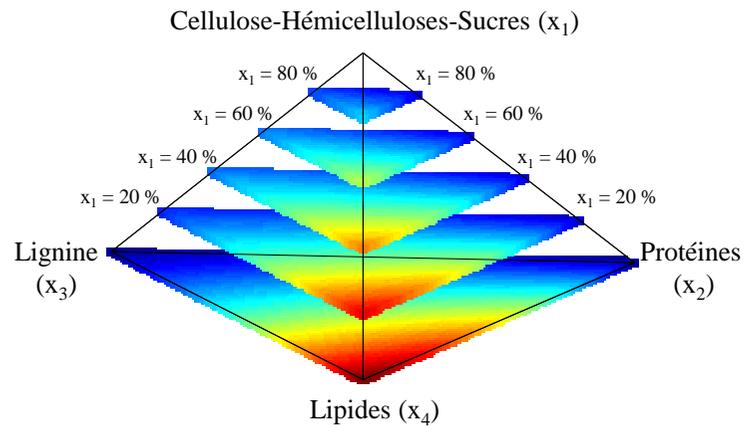
Figure 5-11. Comparaison des corrélations de calcul des rendements de bio-huile à partir de la composition initiale de la biomasse (ce travail, [51,56,59,60,72,105,232,233,240,241])

Les résultats de la Figure 5-11 illustrent la bonne précision de la corrélation *4b,q*, permettant le calcul des rendements de bio-huile dans le cas d'un large panel de biomasses, de natures variées. Les plus grandes imprécisions concernent le cas des ressources riches en protéines et pauvres en lipides. En effet, dans ce cas, la corrélation *4b,q* sous-estime les rendements expérimentaux rapportés dans la littérature (Biller et Ross [56], Vardon *et al.* [60], Valdez *et al.* [232], Leow *et al.* [233]). Ceci peut notamment être lié au fait que la présente

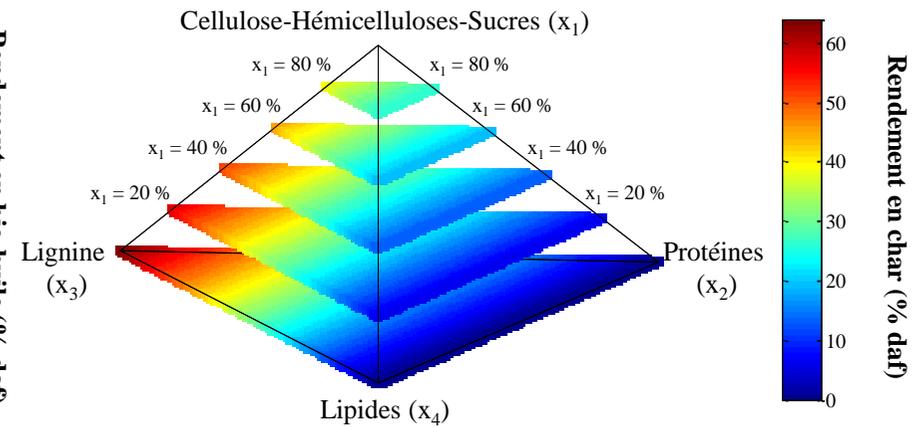
étude n'ait pas inclus de polymère modèle pour représenter les protéines, pouvant mener à des imprécisions pour des ressources riches en protéines. Des travaux futurs pourraient utiliser une protéine modèle afin de corriger cette imprécision.

Une meilleure précision de la corrélation $4b,q$ peut être remarquée dans le cas des biomasses lignocellulosiques [72], et des résidus organiques tels que le lisier, les boues d'épuration ou les déchets ménagers [59,60], dont les teneurs en protéines sont plus faibles. En particulier, une meilleure précision vis-à-vis des ressources lignocellulosiques est obtenue, grâce à l'inclusion d'une variable spécifique pour la teneur en lignine dans le modèle. Il est important de noter ici que les écarts entre les calculs et les expériences peuvent aussi être liés aux méthodes de caractérisation des biomasses, souvent différentes suivant les auteurs ; et aux méthodes de récupération des produits de liquéfaction. Comme évoqué dans le chapitre 1, la nature des solvants organiques utilisés pour récupérer la bio-huile peut en influencer le rendement [48,71], tout comme les étapes de la procédure de séparation des produits [49]. En dépit des écarts observés, la Figure 5-10 et la Figure 5-11 montrent que les corrélations développées dans ce chapitre peuvent être utilisées afin de décrire la tendance générale d'évolution des rendements massiques en fonction de la composition initiale de la biomasse. La Figure 5-12 présente ces tendances, à plusieurs fractions fixées de cellulose-hémicelluloses-sucres (0, 20, 40, 60 et 80 %) : chaque surface correspond à l'évolution des rendements à une fraction fixée particulière.

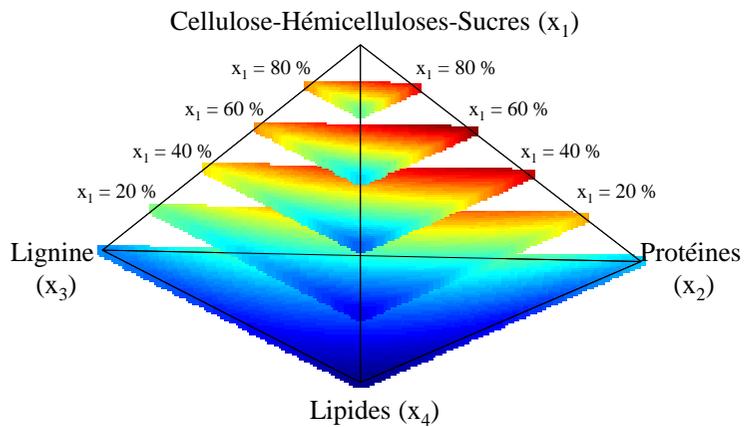
Bio-huile



Char



Gaz



Phase aqueuse

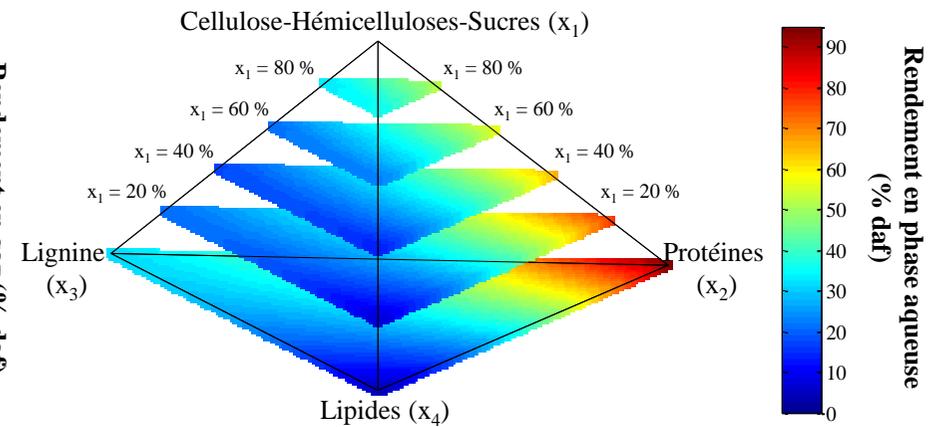


Figure 5-12. Evolution des rendements massiques (% daf) des produits de liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires en fonction de leur composition initiale (teneur en fibres cellulosiques-hémicellulosiques-sucres fixée à 0, 20, 40, 60 et 80 % de la matière organique initiale)

Les résultats présentés ci-dessus rappellent les principales observations de ce travail, et montrent les principaux constituants contribuant au rendement de chaque produit :

- Les lipides sont les contributeurs principaux de la production de bio-huile, bien que des interactions puissent être remarquées, par exemple entre les carbohydrates et les protéines ou entre les protéines et les lipides. De même, les réactions de condensation entre les produits de dégradation des parties cellulosique et ligneuse de la biomasse peuvent à la fois profiter à la formation de bio-huile, mais aussi de char par polymérisation.
- Les fibres sont les plus fortes contributrices à la formation de char, de façon directe mais aussi potentiellement *via* des interactions entre produits de dégradation des monomères réactifs.
- De la même façon que dans le cas du char, la formation de gaz est liée à la teneur en fibres de la biomasse, mais aussi en protéines, ainsi qu'aux réactions de Maillard entre les sucres et les protéines.
- La formation de molécules organiques en phase aqueuse résulte principalement de la dégradation des carbohydrates et des protéines, et dans une moindre mesure de la dépolymérisation de la lignine par hydrolyse.

5. Conclusion

Ce chapitre a montré que l'étude de la conversion de mélanges de monomères et de polymères modèles peut être utilisée afin de modéliser le comportement des ressources au cours du procédé. Grâce à la sélection de molécules modèles appropriées, la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis a pu être reproduite avec une représentativité acceptable. Le rendement de bio-huile est ainsi surestimé de 1 % par rapport au cas réel, tandis que les rendements de char et de gaz sont respectivement sous-estimés de 8% et de 3 %. Il en résulte une surestimation de 15 % du rendement de matière organique en phase aqueuse. Les différences peuvent s'expliquer notamment par le fait que les composés modèles ne sont pas liés entre eux, comme dans le cas des biomasses réelles. L'utilisation exclusive de monomères modèles résulte en une moindre représentativité, mettant en évidence la forte influence de la nature – monomérique ou polymérique – des composés modèles sur les rendements de liquéfaction. La comparaison de résultats expérimentaux, obtenus avec les composés modèles individuels et plusieurs mélanges modèles, ont permis d'identifier les principales espèces contribuant à la formation des produits, et de mettre en évidence des phénomènes d'interactions. Les lipides sont les principaux contributeurs au rendement de bio-huile, tandis que des interactions peuvent aussi en augmenter la formation (ex : carbohydrates-protéines, carbohydrates-lipides, protéines-lipides). Comme l'a montré la comparaison entre les mélanges modèles et les drêches de cassis, les fibres sont les principales contributrices au rendement de char, directement ou par l'intermédiaire d'interactions (ex : carbohydrates-lignine). La formation de gaz est également liée aux fibres, mais aussi aux protéines et à des phénomènes d'interaction (ex : carbohydrates-protéines). Enfin, la formation de molécules organiques en phase aqueuse résulte principalement de la dégradation des carbohydrates et des protéines, et dans une moindre mesure de l'hydrolyse des polymères ligneux.

L'exploitation de la conversion hydrothermale des composés modèles selon les plans d'expérience de mélange a mené à l'élaboration de plusieurs corrélations, permettant la prédiction des résultats de liquéfaction hydrothermale des quatre résidus agroalimentaires étudiés. Des modèles polynomiaux quadratiques ont été retenus pour calculer les rendements de bio-huile et de gaz. Ces corrélations tiennent compte des interactions

binaires entre les composants de la biomasse, comme par exemple les réactions de Maillard entre les sucres et les acides aminés. Le calcul des rendements de char par une corrélation linéaire traduit mathématiquement l'importance de la contribution des fibres polymériques à la formation de ce produit, et le plus faible impact des phénomènes d'interaction dans ce cas (ex : diminution du char grâce à l'interaction binaire entre les sucres et les lipides). Enfin, la corrélation de calcul du rendement de matière organique en phase aqueuse a été établie par différence à partir des autres corrélations. Les rendements calculés varient en absolu entre - 8,0 et + 4,8 % des rendements expérimentaux, illustrant une bonne précision de la modélisation. Ces corrélations ont de plus été validées sur un panel plus large de ressources, à partir de résultats de la littérature, mettant aussi en évidence les limites des expressions obtenues (ex : micro-algues riches en protéines). Des travaux futurs pourraient corriger ces limites, par exemple en incluant une protéine modèle dans les plans d'expérience, ou encore en utilisant des composés modèles directement extraits de ressources réelles, afin d'améliorer la représentativité des systèmes modèles. Les expressions proposées dans ce chapitre pourraient néanmoins servir à évaluer simplement le potentiel des bioressources pour le procédé de liquéfaction hydrothermale, à partir d'informations relativement basiques sur leur composition, tout en limitant le nombre d'essais exploratoires.

Conclusions et perspectives

Conclusions

La raréfaction des ressources fossiles et les préoccupations environnementales rendent nécessaire la transition vers la production de vecteurs énergétiques et de matériaux à partir de ressources renouvelables. Dans ce contexte, la production importante et croissante de résidus agroalimentaires dans le monde représente une opportunité de valorisation, car elle impose de trouver des stratégies adaptées et efficaces pour leur traitement et leur valorisation. Le traitement actuel des résidus agroalimentaires par la valorisation matière, à faible valeur ajoutée et associée à des problématiques environnementales et sanitaires, ouvre la voie à d'autres techniques de valorisation. En particulier, la valorisation énergétique des résidus agroalimentaires par des voies biologiques et thermochimiques suscite aujourd'hui de l'intérêt pour la production de combustibles et carburants renouvelables.

Parmi les procédés thermochimiques, le procédé de liquéfaction hydrothermale se révèle particulièrement adapté à la production de biocombustibles liquides à partir des résidus agroalimentaires. En effet, près de 90 % de ceux-ci se présentent sous la forme de matière organique de forte humidité, généralement comprise entre 50 et plus de 95 % (boues, effluents, matière organique diverse). Ainsi, l'utilisation de l'eau en tant que solvant, réactif et catalyseur des réactions permet de s'affranchir des coûts importants de séchage, nécessaire à la mise en œuvre d'autres procédés thermochimiques. L'objectif majeur de la liquéfaction hydrothermale est de produire une bio-huile de fort pouvoir calorifique (30-40 MJ kg⁻¹), à partir de la conversion thermochimique de biomasse humide dans l'eau sous-critique.

Bien que la majorité des études aient été conduites à l'échelle du laboratoire, quelques expériences pilotes et semi-industrielles ont déjà été mises en œuvre par le passé, et ont mis en évidence plusieurs verrous d'ordre économique, technologique, et scientifique. Parmi ces verrous, on peut citer l'absence d'application commerciale et de valorisation des produits et coproduits de la liquéfaction, ou encore le manque de prédictibilité des rendements et de la qualité des produits obtenus en fonction des ressources initiales. Ceci est notamment le fait d'une méconnaissance des mécanismes de dégradation de la biomasse, du fait de la grande complexité des ressources et de la multiplicité des réactions engagées.

L'objectif de ce travail était d'étudier la production de bio-huile par liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires. La compréhension et la prédiction des résultats de la liquéfaction en fonction de la composition initiale des ressources étaient au cœur de l'étude. La démarche mise en œuvre dans ce travail s'est appuyée sur une ressource de référence : les drêches de cassis, résidus de pressage des baies. Cette ressource, humide et très fibreuse, a été utilisée à la fois pour évaluer l'influence de plusieurs paramètres du procédé sur la quantité et la qualité de la bio-huile et des autres produits ; et pour étudier la réactivité des résidus agroalimentaires à partir de systèmes modèles, permettant une simplification vis-à-vis des ressources réelles.

Le chapitre 3 s'est intéressé à l'étude de l'influence de plusieurs paramètres opératoires du procédé sur la quantité et la qualité de la bio-huile et des autres produits de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis. Ce chapitre a montré la faisabilité de produire une bio-huile à haut pouvoir calorifique (35,9 MJ kg⁻¹) à partir

d'une ressource principalement constituée de fibres. La valorisation de ce type de résidus agroalimentaires par le procédé de liquéfaction hydrothermale semble donc être une voie intéressante. Le Tableau 1 résume de manière simplifiée les principales influences des paramètres opératoires sur la récupération des produits.

Tableau 1. Résumé des principaux paramètres d'influence de la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis

	Température	Temps	Concentration en matière sèche	Ajout de NaOH
Bio-huile	Optimum : 310 °C	0	--	+
Char	-	0	++	--
Gaz	+	0	--	0
Phase aqueuse	0	0	--	++

++ : forte influence positive (augmente le rendement), + : influence positive ;

-- : forte influence négative (diminue le rendement), - : influence négative ;

0 : pas ou peu d'influence

Les résultats de ce travail montrent en particulier que :

- Un rendement maximal de bio-huile a été obtenu à une température de 310 °C, et une teneur en matière sèche dans le mélange réactionnel de 14 % a été identifiée comme un compromis acceptable entre la production de bio-huile et les besoins de chauffe du procédé. Cette concentration est proche des possibilités technologiques actuelles pour le transport de suspensions de solides à haute pression et hautes températures.
- L'utilisation d'hydroxyde de sodium afin de modifier le pH du milieu réactionnel permet d'améliorer la conversion des drêches de cassis, notamment du fait d'une hydrolyse des fibres plus efficace en milieu basique. Même si un meilleur rendement de bio-huile est obtenu, une légère incorporation de cendres dans la bio-huile est observée, pouvant causer des problèmes dans les étapes de post-traitement.
- Le recyclage de la phase aqueuse en tant que solvant réactionnel a mis en évidence une augmentation du rapport massique global entre la bio-huile et le char de 0,74:1 à 0,94:1, ce qui se traduit par la récupération directe d'un résidu de plus en plus huileux après la conversion. Ceci est notamment dû à l'enrichissement de la phase aqueuse en composés organiques issus des expériences précédentes, permettant à la fois une condensation d'intermédiaires légers pour former la bio-huile, et le recyclage de produits de Maillard susceptibles d'inhiber les réactions de dégradation de la bio-huile.
- Enfin, la caractérisation de la bio-huile a montré l'intérêt de son utilisation à des fins énergétiques, du fait de son fort pouvoir calorifique et de son faible taux de cendres. La bio-huile est principalement formée de composés de hauts poids moléculaires, lui conférant certaines propriétés proches de celles d'un fioul lourd. Cependant, la bio-huile est à la fois riche en oxygène, très visqueuse, acide et insaturée, et doit donc être soumise à une ou plusieurs étapes de raffinage avant d'envisager de la mélanger à un flux entrant de raffinerie ou pour d'autres applications.
- L'analyse de la composition moléculaire de la bio-huile par GC-MS a montré son immense complexité. Elle est majoritairement formée d'acides gras et de dérivés lourds, ce qui met en évidence l'intérêt du procédé pour séparer la partie fibreuse polaire des parties huileuses et apolaires de la biomasse.

La grande complexité de la composition des produits rend difficile l'identification des mécanismes réactionnels de conversion hydrothermale de la biomasse, et impose donc une simplification des systèmes réactionnels. Cette simplification a été mise en œuvre dans les chapitres 4 et 5 du travail, *via* l'étude de la liquéfaction hydrothermale de plusieurs molécules modèles selon des plans d'expérience de mélange.

Le chapitre 4 a présenté l'étude de la réactivité de molécules modèles des drêches de cassis, seuls et en mélanges de complexité variable. Les molécules modèles ont été sélectionnées à partir de la caractérisation des drêches de cassis : glucose, xylose et cellulose microcristalline pour représenter les fibres cellulosiques et les sucres ; acide glutamique pour représenter les protéines, guaiacol et lignine alkali pour représenter le contenu ligneux de la biomasse, et enfin acide linoléique en tant que monomère représentatif des lipides contenus dans les drêches de cassis. Les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 4 montrent que l'étude de la conversion hydrothermale de composés modèles constitue une source importante d'informations pour la compréhension de la conversion hydrothermale de la biomasse. Le Tableau 2 propose un résumé simplifié des principales contributions identifiées :

Tableau 2. Résumé des principales contributions des molécules de la biomasse à la formation des produits de liquéfaction hydrothermale

	Fibres cellulosiques-Sucres	Lignine	Protéines	Lipides	
Fibres cellulosiques-Sucres	-				Bio-huile
Lignine	Non déterminé	-			
Protéines	+	Non déterminé	-		
Lipides	+	--	+	++	
Fibres cellulosiques-Sucres	++				Char
Lignine	Non déterminé	++			
Protéines	+	-	-		
Lipides	--	+(Faible)	-	-	
Fibres cellulosiques-Sucres	++				Gaz
Lignine	+	+			
Protéines	+	Non déterminé	++		
Lipides	-	-	-	-	
Fibres cellulosiques-Sucres	++				Phase aqueuse
Lignine	-	+			
Protéines	--	Non déterminé	++		
Lipides	-	Non déterminé	--	-	
++ : forte contribution + : contribution, interaction positive -- : interaction négative - : pas ou peu de contribution/interaction	Fibres cellulosiques-Sucres	Lignine	Protéines	Lipides	

Plusieurs chemins de dégradation des composés modèles ont été mis en évidence, en fonction de la présence ou de l'absence d'hydroxyde de sodium. Ces résultats ont notamment permis de confirmer les observations

réalisées dans le cas des drêches de cassis en termes d'influence des conditions basiques sur l'inhibition du char et l'amélioration du rendement de bio-huile, la solubilisation de matière organique en phase aqueuse et la saponification des acides gras de la bio-huile (responsable d'une augmentation du taux de cendres). Comme l'illustre le Tableau 2, les principaux mécanismes d'interaction entre les molécules modèles de la biomasse impactent la bio-huile. Ces réactions restent cependant minoritaires, en comparaison de l'influence de la dégradation des composés modèles individuels, mais le chapitre 5 a démontré qu'elles pouvaient avoir un impact.

La comparaison des résultats de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis et de deux mélanges modèles a montré que le cas réel pouvait être qualitativement représenté à partir de mélanges modèles, contenant notamment des polymères modèles représentatifs des fibres de biomasse (cellulose et lignine). Bien que l'analyse des produits de réaction par GC-MS ait montré que les systèmes réels étaient bien plus complexes que les mélanges modèles, un schéma réactionnel global de la dégradation des composés modèles à (300 °C, 60 min) a été proposé. Il résume de manière simplifiée l'ensemble des voies réactionnelles identifiées à partir des observations expérimentales et des travaux de la littérature.

Le schéma réactionnel proposé n'est absolument pas exhaustif en regard de la liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires réels, dont la composition est bien plus complexe que celle des mélanges modèles. De ce fait, une approche prédictive plus macroscopique a été mise en œuvre dans le chapitre 5, afin de décrire les rendements de liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires à partir de la composition initiale de la matière organique, en termes de fibres cellulosiques et sucres, lignine, protéines et lipides :

- Grâce à la sélection de molécules modèles appropriées, la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis a pu être reproduite avec une représentativité acceptable. Le rendement de bio-huile est ainsi surestimé de 1 %, tandis que les rendements de char et de gaz sont respectivement sous-estimés de 8% et de 3 %. Il en résulte une surestimation de 15 % du rendement de matière organique en phase aqueuse, du fait du calcul par différence. Les différences peuvent s'expliquer notamment par le fait que les composés modèles ne sont pas liés entre eux, comme dans le cas des biomasses réelles.
- La comparaison de résultats expérimentaux obtenus avec les composés modèles individuels et plusieurs mélanges modèles ont permis de mettre en évidence des interactions positives ou négatives pour la formation des produits.
- L'exploitation de la conversion hydrothermale des composés modèles selon les plans d'expérience de mélange a mené à l'élaboration de plusieurs corrélations, permettant la prédiction des résultats de liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires étudiés : drêches de cassis, akènes de framboise, drêches de brasserie et marc de raisin.
- Des modèles polynomiaux quadratiques ont été retenus pour calculer les rendements de bio-huile et de gaz. Ces corrélations tiennent compte des interactions binaires entre les composants de la biomasse, comme par exemple les réactions de Maillard entre les sucres et les acides aminés.
- Une corrélation linéaire permet le calcul des rendements de char, ce qui montre l'importance de la contribution des fibres polymériques pour ce produit, et le plus faible impact des phénomènes d'interaction. Enfin, la corrélation de calcul du rendement de matière organique en phase aqueuse a été établie par combinaison linéaire des autres corrélations.

Les rendements calculés varient en absolu entre - 8,0 et + 4,8 % des rendements expérimentaux, ce qui montre le bon accord des corrélations avec les résultats expérimentaux. Les expressions issues de la modélisation du chapitre 5 pourraient être utilisées afin d'évaluer le potentiel des bioressources pour le procédé de liquéfaction hydrothermale, tout en limitant le nombre d'essais exploratoires. En particulier, ces corrélations pourraient servir à développer une démarche de co-liquéfaction, *via* des mélanges de biomasses de plusieurs sources, améliorant ainsi la flexibilité du procédé vis-à-vis de l'entrant. Comme l'a montré le chapitre 5, il est cependant nécessaire de consolider ces corrélations qui peuvent être plus ou moins adéquates en fonction de la nature des ressources.

Globalement, ce travail a montré que les résultats de la liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires, et plus largement de la biomasse, dépendent nettement plus de la composition biochimique initiale des substrats que des paramètres opératoires, comme l'a montré Arturi [344] dans une récente revue analysant statistiquement les résultats disponibles dans la littérature.

Perspectives du travail

D'un point de vue **expérimental**, les perspectives du travail sont :

- La **validation des résultats** de l'étude paramétrique en batch sur une **installation en continu**. Ce pilote est en cours de mise au point au Laboratoire de Thermo-Conversion des Bioressources (LTCB) du CEA-LITEN à Grenoble, et devrait être à même de produire de la bio-huile en continu. De plus, cette installation en continu devrait permettre de **réduire la production de char** au profit d'une **meilleure récupération de bio-huile** grâce à un temps de chauffe réduit de la biomasse. Des premiers essais ont permis de valider cette hypothèse [309].
- La **validation** des résultats, sur l'installation **en continu**, du **recyclage de la charge organique contenue dans la phase aqueuse** en amont de la conversion. En effet, cette approche permet de proposer des solutions à certaines problématiques environnementales et économiques soulevées par la liquéfaction hydrothermale. Cette démarche permettrait notamment de **réduire** considérablement les **besoins de post-traitement des effluents aqueux**, et la **consommation d'eau « propre »** nécessaire à la préparation du mélange en entrée du procédé. Cette étape de recyclage pourrait donc être particulièrement intéressante dans le traitement de ressources nécessitant un apport supplémentaire d'eau avant d'être convertie (généralement, pour des humidités inférieures à 85 %).
- La production de bio-huile en continu permettrait de plus de générer des quantités suffisantes pour réaliser des **études détaillées de raffinage**, et donc d'identifier plus précisément les éventuelles applications commerciales du produit. Ce travail a notamment fait l'objet d'études dans le cadre du projet LiqHyd [345], et doit être poursuivi. Des **tests de combustion** pourraient aussi être réalisés.
- La **poursuite des études de réactivité** sur les systèmes modèles est également nécessaire. En effet, ce travail a permis de valider l'approche et d'obtenir des informations sur le comportement des mélanges. Un **degré de détail supplémentaire** est désormais nécessaire pour gagner une compréhension de plus en plus exhaustive des mécanismes réactionnels, et **être plus représentatif des cas réels**. En particulier, une des pistes serait d'**utiliser des molécules modèles directement extraites des**

ressources à étudier. L'influence des cendres sur les mécanismes réactionnels et la récupération des produits doit aussi être considérée dans de futurs travaux.

- Les études de réactivité doivent s'accompagner du **développement de méthodes analytiques performantes et adaptées aux produits**, qui ont parfois manqué à ce travail. Pour l'analyse du mélange complexe de molécules que représente la bio-huile, il est à la fois nécessaire de mettre en œuvre une bonne séparation des analytes *via* des méthodes chromatographiques bidimensionnelles (GCxGC pour les fractions volatiles ou LCxLC pour les fractions peu et non-volatiles), et une identification précise grâce à des détecteurs performants (spectrométrie de masse en tandem MSxMS, haute résolution). D'autres méthodes peuvent aussi être utilisées pour analyser les fractions lourdes de la bio-huile en termes de groupes fonctionnels (spectroscopie infrarouge, par exemple).
- Des **études de co-liquéfaction de plusieurs substrats** de compositions variées doivent être menées, afin de valider et de **tirer profit des effets synergiques** entre les composants de la biomasse. Cette co-liquéfaction est de plus favorable à une **plus grande flexibilité du procédé** en termes de ressources, nécessaire à son développement et sa rentabilité économique. En effet, cette flexibilité pourrait le rendre moins dépendant à la saisonnalité des activités productrices de résidus agroalimentaires.

D'un point de vue de la **modélisation**, les perspectives du travail sont :

- La réalisation d'**études énergétiques et technico-économiques** sur un procédé intégré. En effet, les résultats expérimentaux doivent être exploités afin d'évaluer le potentiel de valorisation énergétique et de gain économique du procédé. Cette démarche est nécessaire au développement du procédé de liquéfaction hydrothermale à plus large échelle.
- La **validation des corrélations sur d'autres ressources** : micro-algues, résidus forestiers, déchets ménagers... La démarche des plans de mélange pourrait être élargie, en y ajoutant l'influence de conditions opératoires. Cette démarche nécessite d'étudier chaque plan de mélange en un point spécifique d'un plan d'expérience classique d'études de conditions opératoires (factoriel, Doehlert...).
- L'identification de mécanismes réactionnels ouvre la voie d'une **modélisation mécanistique détaillée**, par exemple par la compilation des nombreuses études cinétiques disponibles dans la littérature. Cette démarche viserait à la **modélisation exhaustive** des mécanismes de la liquéfaction hydrothermale de la biomasse.

Annexe A : Bibliographie

- [1] B. E. Dale, « Why we must (and how we can) have sustainable biofuels (part 1) », présenté à *WasteEng 2016 conference*, Albi, 2016.
- [2] International Energy Agency, « Key World Energy Statistics », **2015**.
- [3] BP, « BP Energy Outlook 2035 - February 2015 », **2015**.
- [4] BP, « BP Statistical Review of World Energy », **2014**.
- [5] GIEC, « Changements climatiques 2014: Rapport de synthèse. Contribution des Groupes de travail I, II et III au cinquième rapport d'évaluation du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat », GIEC, **2014**.
- [6] COP21, « 195 pays adoptent le premier accord universel sur le climat », **2015**. <http://www.cop21.gouv.fr/195-pays-adoptent-le-premier-accord-universel-sur-le-climat/>. Consulté le 18 juillet **2016**.
- [7] FAO, « Food wastage footprint: Impacts on natural resources », **2013**.
- [8] A. S. Matharu, E. M. de Melo, et J. A. Houghton, « Opportunity for high value-added chemicals from food supply chain wastes », *Bioresour. Technol.*, vol. 215, p. 123-130, **2016**.
- [9] FAO, « Global food losses and food waste - Extent, causes and prevention », **2011**.
- [10] M. Micollet, « En 2012, 90 % des déchets industriels triés sont valorisés », *Insee Prem.*, n° 1535, **2015**.
- [11] X. Ghewy, « Bilan 2012 de la production de déchets en France », Commissariat général au développement durable, **2015**.
- [12] Agreste, « Maîtrise des pollutions dans les IAA », **2014**.
- [13] FAO, « Food wastage footprint: Full-cost accounting Final report », **2014**.
- [14] ADEME, « Combien me coûtent mes déchets ? - Quels sont mes coûts de gestion ? », **2015**. <http://www.ademe.fr/entreprises-monde-agricole/reduire-impacts/reduire-cout-dechets/couts-gestion>. Consulté le 15 juin **2016**.
- [15] S. Kumar, « Sub- and Supercritical Water Technology for Biofuels », in *Advanced Biofuels and Bioproducts*, J. W. Lee, Éd. Springer New York, p. 147-183, 2013.
- [16] N. Akiya et P. E. Savage, « Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature Water », *Chem. Rev.*, vol. 102, p. 2725-2750, **2002**.
- [17] S. S. Toor, L. Rosendahl, et A. Rudolf, « Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies », *Energy*, vol. 36, p. 2328-2342, **2011**.
- [18] M. A. Kabel, F. Carvalheiro, G. Garrote, E. Avgerinos, E. Koukios, J. C. Parajó, F. M. Girio, H. A. Schols, et A. G. J. Voragen, « Hydrothermally treated xylan rich by-products yield different classes of xylo-oligosaccharides », *Carbohydr. Polym.*, vol. 50, p. 47-56, **2002**.
- [19] H. A. Ruiz, R. M. Rodríguez-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 », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 21, p. 35-51, **2013**.
- [20] V. Mendu, A. Harman-Ware, M. Crocker, J. Jae, J. Stork, S. Morton III, A. Placido, G. Huber, et S. DeBolt, « Identification and thermochemical analysis of high-lignin feedstocks for biofuel and biochemical production », *Biotechnol. Biofuels*, vol. 4, p. 1-14, **2011**.
- [21] A. G. J. Voragen, G.-J. Coenen, R. P. Verhoef, et H. A. Schols, « Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls », *Struct. Chem.*, vol. 20, p. 263-275, **2009**.
- [22] I. Pavlovič, Ž. Knez, et M. Škerget, « Hydrothermal Reactions of Agricultural and Food Processing Wastes in Sub- and Supercritical Water: A Review of Fundamentals, Mechanisms, and State of Research », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 61, n° 34, p. 8003-8025, **2013**.

- [23] J. Peterson et J. Dwyer, « Flavonoids: Dietary occurrence and biochemical activity », *Nutr. Res.*, vol. 18, n° 12, p. 1995-2018, **1998**.
- [24] L. Bravo et F. Saura-Calixto, « Characterization of dietary fiber and the in vitro indigestible fraction of grape pomace », *Am. J. Enol. Vitic.*, vol. 49, n° 2, p. 135-141, **1998**.
- [25] A. Llobera et J. Cañellas, « Dietary fibre content and antioxidant activity of Manto Negro red grape (*Vitis vinifera*): pomace and stem », *Food Chem.*, vol. 101, n° 2, p. 659-666, **2007**.
- [26] P. Rondeau, F. Gambier, F. Jolibert, et N. Brosse, « Compositions and chemical variability of grape pomaces from French vineyard », *Ind. Crops Prod.*, vol. 43, p. 251-254, **2013**.
- [27] H. Huang, X. Yuan, H. Zhu, H. Li, Y. Liu, X. Wang, et G. Zeng, « Comparative studies of thermochemical liquefaction characteristics of microalgae, lignocellulosic biomass and sewage sludge », *Energy*, vol. 56, p. 52-60, **2013**.
- [28] C. Yu, Y. Zheng, Y.-S. Cheng, B. M. Jenkins, R. Zhang, et J. S. VanderGheynst, « Solid-liquid extraction of alkali metals and organic compounds by leaching of food industry residues », *Bioresour. Technol.*, vol. 101, n° 12, p. 4331-4336, **2010**.
- [29] D. C. Dayton, B. M. Jenkins, S. Q. Turn, R. R. Bakker, R. B. Williams, D. Belle-Oudry, et L. M. Hill, « Release of Inorganic Constituents from Leached Biomass during Thermal Conversion », *Energy Fuels*, vol. 13, n° 4, p. 860-870, **1999**.
- [30] Insee, « Enquête sur la production de déchets non dangereux dans l'industrie en 2008 », **2010**.
- [31] Insee, « Enquête sur la production de déchets non dangereux dans l'industrie en 2012 », **2015**.
- [32] S. K. Karmee, « Liquid biofuels from food waste: Current trends, prospect and limitation », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 53, p. 945-953, **2016**.
- [33] M. L. Westendorf, « Food Waste as Animal Feed: an Introduction », in *Food Waste to Animal Feed*, Iowa State University Press, p. 3-16, 2008.
- [34] CAPAE-Ouest, « Les boues de station d'épuration », **2016**. <http://www.centre-antipoison-environnemental.com/boues-station-epuration.html>. Consulté le 20 juin **2016**.
- [35] T. P. T. Pham, R. Kaushik, G. K. Parshetti, R. Mahmood, et R. Balasubramanian, « Food-waste-to-energy conversion technologies: Current status and future directions », *Waste Manag.*, vol. 38, p. 399-408, **2015**.
- [36] ADEME, « La méthanisation », **2016**. <http://www.ademe.fr/expertises/dechets/passer-a-laction/valorisation-organique/methanisation>. Consulté le 17 juin **2016**.
- [37] F. Giroto, L. Alibardi, et R. Cossu, « Food waste generation and industrial uses: A review », *Waste Manag.*, vol. 45, p. 32-41, **2015**.
- [38] B. Acharya, I. Sule, et A. Dutta, « A review on advances of torrefaction technologies for biomass processing », *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 2, n° 4, p. 349-369, **2012**.
- [39] F. Luck, « Wet air oxidation: past, present and future », *Catal. Today*, vol. 53, n° 1, p. 81-91, **1999**.
- [40] C. Joussot-Dubien, R. Anne, et F. Bruno, « Oxydation hydrothermale de déchets organiques liquides », *Tech. Ing.*, vol. Innovations en environnement, **2007**.
- [41] M.-M. Titirici, R. J. White, C. Falco, et M. Sevilla, « Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage », *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n° 5, p. 6796-6822, **2012**.
- [42] R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, et J. A. Dumesic, « A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 56, p. 171-186, **2005**.
- [43] A. Kruse, « Hydrothermal biomass gasification », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 47, n° 3, p. 391-399, **2009**.
- [44] J. Akhtar et N. A. S. Amin, « A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, p. 1615-1624, **2011**.

- [45] S. Yin, R. Dolan, M. Harris, et Z. Tan, « Subcritical hydrothermal liquefaction of cattle manure to bio-oil: Effects of conversion parameters on bio-oil yield and characterization of bio-oil », *Bioresour. Technol.*, vol. 101, n° 10, p. 3657-3664, **2010**.
- [46] S. Yin et Z. Tan, « Hydrothermal liquefaction of cellulose to bio-oil under acidic, neutral and alkaline conditions », *Appl. Energy*, vol. 92, p. 234-239, **2012**.
- [47] H.-M. Liu, B. Feng, et R.-C. Sun, « Acid-Chlorite Pretreatment and Liquefaction of Cornstalk in Hot-Compressed Water for Bio-oil Production », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, n° 19, p. 10524-10531, **2011**.
- [48] S. Anouti, G. Haarlemmer, M. Déniel, et A. Roubaud, « Analysis of physico-chemical properties of bio-oil from hydrothermal liquefaction of blackcurrant pomace », *Energy Fuels*, vol. 30, n° 1, p. 398-406, **2016**.
- [49] D. López Barreiro, S. Riede, U. Hornung, A. Kruse, et W. Prins, « Hydrothermal liquefaction of microalgae: Effect on the product yields of the addition of an organic solvent to separate the aqueous phase and the biocrude oil », *Algal Res.*, vol. 12, p. 206-212, **2015**.
- [50] D. R. Vardon, B. K. Sharma, G. V. Blazina, K. Rajagopalan, et T. J. Strathmann, « Thermochemical conversion of raw and defatted algal biomass via hydrothermal liquefaction and slow pyrolysis », *Bioresour. Technol.*, vol. 109, n° 0, p. 178-187, **2012**.
- [51] T. Minowa, S. Yokoyama, M. Kishimoto, et T. Okakura, « Oil production from algal cells of *Dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction », *Fuel*, vol. 74, n° 12, p. 1735-1738, **1995**.
- [52] D. Zhou, L. Zhang, S. Zhang, H. Fu, et J. Chen, « Hydrothermal Liquefaction of Macroalgae *Enteromorpha prolifera* to Bio-oil », *Energy Fuels*, vol. 24, n° 7, p. 4054-4061, **2010**.
- [53] P. Duan et P. E. Savage, « Hydrothermal Liquefaction of a Microalga with Heterogeneous Catalysts », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, n° 1, p. 52-61, **2011**.
- [54] C. Jazrawi, P. Biller, A. B. Ross, A. Montoya, T. Maschmeyer, et B. S. Haynes, « Pilot plant testing of continuous hydrothermal liquefaction of microalgae », *Algal Res.*, vol. 2, n° 3, p. 268-277, **2013**.
- [55] P. Duan, Y. Xu, et X. Bai, « Upgrading of Crude Duckweed Bio-Oil in Subcritical Water », *Energy Fuels*, vol. 27, n° 8, p. 4729-4738, **2013**.
- [56] P. Biller et A. B. Ross, « Potential yields and properties of oil from the hydrothermal liquefaction of microalgae with different biochemical content », *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n° 1, p. 215-225, **2011**.
- [57] S. Yokoyama, A. Suzuki, M. Murakami, T. Ogi, K. Koguchi, et E. Nakamura, « Liquid fuel production from sewage sludge by catalytic conversion using sodium carbonate », *Fuel*, vol. 66, n° 8, p. 1150-1155, **1987**.
- [58] L. Garcia Alba, C. Torri, C. Samorì, J. van der Spek, D. Fabbri, S. R. A. Kersten, et D. W. F. Brilman, « Hydrothermal Treatment (HTT) of Microalgae: Evaluation of the Process As Conversion Method in an Algae Biorefinery Concept », *Energy Fuels*, vol. 26, n° 1, p. 642-657, **2012**.
- [59] T. Minowa, M. Murakami, Y. Dote, T. Ogi, et S. Yokoyama, « Oil production from garbage by thermochemical liquefaction », *Biomass Bioenergy*, vol. 8, n° 2, p. 117-120, **1995**.
- [60] D. R. Vardon, B. K. Sharma, J. Scott, G. Yu, Z. Wang, L. Schideman, Y. Zhang, et T. J. Strathmann, « Chemical properties of biocrude oil from the hydrothermal liquefaction of *Spirulina* algae, swine manure, and digested anaerobic sludge », *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n° 17, p. 8295-8303, **2011**.
- [61] T. M. Brown, P. Duan, et P. E. Savage, « Hydrothermal Liquefaction and Gasification of *Nannochloropsis* sp », *Energy Fuels*, vol. 24, n° 6, p. 3639-3646, **2010**.
- [62] A. B. Ross, P. Biller, M. L. Kubacki, H. Li, A. Lea-Langton, et J. M. Jones, « Hydrothermal processing of microalgae using alkali and organic acids », *Fuel*, vol. 89, n° 9, p. 2234-2243, **2010**.
- [63] P. Biller, R. Riley, et A. B. Ross, « Catalytic hydrothermal processing of microalgae: Decomposition and upgrading of lipids », *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n° 7, p. 4841-4848, **2011**.
- [64] K. Anastasakis et A. B. Ross, « Hydrothermal liquefaction of the brown macro-alga *Laminaria Saccharina*: Effect of reaction conditions on product distribution and composition », *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n° 7, p. 4876-4883, **2011**.

- [65] D. Xu et P. E. Savage, « Characterization of biocrudes recovered with and without solvent after hydrothermal liquefaction of algae », *Algal Res.*, vol. 6, Part A, n° 0, p. 1-7, **2014**.
- [66] J. L. Faeth, P. J. Valdez, et P. E. Savage, « Fast Hydrothermal Liquefaction of *Nannochloropsis* sp. To Produce Biocrude », *Energy Fuels*, vol. 27, n° 3, p. 1391-1398, **2013**.
- [67] P. J. Valdez, M. C. Nelson, J. L. Faeth, H. Y. Wang, X. N. Lin, et P. E. Savage, « Hydrothermal Liquefaction of Bacteria and Yeast Monocultures », *Energy Fuels*, vol. 28, n° 1, p. 67-75, **2014**.
- [68] P. J. Valdez, M. C. Nelson, H. Y. Wang, X. N. Lin, et P. E. Savage, « Hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp.: Systematic study of process variables and analysis of the product fractions », *Biomass Bioenergy*, vol. 46, n° 0, p. 317-331, **2012**.
- [69] Y. F. Yang, C. P. Feng, Y. Inamori, et T. Maekawa, « Analysis of energy conversion characteristics in liquefaction of algae », *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 43, n° 1, p. 21-33, **2004**.
- [70] Z. Shuping, W. Yulong, Y. Mingde, I. Kaleem, L. Chun, et J. Tong, « Production and characterization of bio-oil from hydrothermal liquefaction of microalgae *Dunaliella tertiolecta* cake », *Energy*, vol. 35, n° 12, p. 5406-5411, **2010**.
- [71] P. J. Valdez, J. G. Dickinson, et P. E. Savage, « Characterization of Product Fractions from Hydrothermal Liquefaction of *Nannochloropsis* sp. and the Influence of Solvents », *Energy Fuels*, vol. 25, n° 7, p. 3235-3243, **2011**.
- [72] T. Minowa, T. Kondo, et S. T. Sudirjo, « Thermochemical liquefaction of Indonesian biomass residues », *Biomass Bioenergy*, vol. 14, n° 5-6, p. 517-524, **1998**.
- [73] B. Zhang, M. Von Keitz, et K. Valentas, « Thermochemical liquefaction of high-diversity grassland perennials », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 84, n° 1, p. 18-24, **2009**.
- [74] S. S. Toor, H. Reddy, S. Deng, J. Hoffmann, D. Spangsmark, L. B. Madsen, J. B. Holm-Nielsen, et L. A. Rosendahl, « Hydrothermal liquefaction of *Spirulina* and *Nannochloropsis salina* under subcritical and supercritical water conditions », *Bioresour. Technol.*, vol. 131, p. 413-419, **2013**.
- [75] U. Jena, K. C. Das, et J. R. Kastner, « Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis* », *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n° 10, p. 6221-6229, **2011**.
- [76] A. Kruse et A. Gawlik, « Biomass Conversion in Water at 330–410 °C and 30–50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, n° 2, p. 267-279, **2002**.
- [77] G. Yu, Y. Zhang, L. Schideman, T. L. Funk, et Z. Wang, « Hydrothermal liquefaction of low-lipid content microalgae into bio-crude oil », *Trans. ASABE*, vol. 54, n° 1, p. 239-246, **2011**.
- [78] Z. Wang, « Reaction Mechanisms of hydrothermal liquefaction of model compounds and biowaste feedstocks », University of Illinois at Urbana-Champaign, 2011.
- [79] B. J. He, Y. Zhang, T. L. Funk, G. L. Riskowski, et Y. Yin, « Thermochemical conversion of swine manure: An alternative process for waste treatment and renewable energy production », *Trans. Am. Soc. Agric. Eng.*, vol. 43, n° 6, p. 1827-1833, **2000**.
- [80] T. Matsui, A. Nishihara, C. Ueda, M. Ohtsuki, N. Ikenaga, et T. Suzuki, « Liquefaction of micro-algae with iron catalyst », *Fuel*, vol. 76, n° 11, p. 1043-1048, **1997**.
- [81] C. Song, H. Hu, S. Zhu, G. Wang, et G. Chen, « Nonisothermal Catalytic Liquefaction of Corn Stalk in Subcritical and Supercritical Water », *Energy Fuels*, vol. 18, n° 1, p. 90-96, **2004**.
- [82] S. Karagöz, T. Bhaskar, A. Muto, et Y. Sakata, « Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment », *Fuel*, vol. 84, n° 7-8, p. 875-884, **2005**.
- [83] S. Karagöz, T. Bhaskar, A. Muto, Y. Sakata, et M. A. Uddin, « Low-Temperature Hydrothermal Treatment of Biomass: Effect of Reaction Parameters on Products and Boiling Point Distributions », *Energy Fuels*, vol. 18, n° 1, p. 234-241, **2004**.

- [84] M. K. Akalin, K. Tekin, et S. Karagöz, « Hydrothermal liquefaction of cornelian cherry stones for bio-oil production », *Bioresour. Technol.*, vol. 110, n° 0, p. 682-687, **2012**.
- [85] H. Mazaheri, K. T. Lee, S. Bhatia, et A. R. Mohamed, « Sub/supercritical liquefaction of oil palm fruit press fiber for the production of bio-oil: Effect of solvents », *Bioresour. Technol.*, vol. 101, n° 19, p. 7641-7647, **2010**.
- [86] H.-M. Liu, M.-F. Li, et R.-C. Sun, « Hydrothermal liquefaction of cornstalk: 7-Lump distribution and characterization of products », *Bioresour. Technol.*, vol. 128, n° 0, p. 58-64, **2013**.
- [87] F. M. Yedro, J. Garcia-Serna, D. A. Cantero, F. Sobron, et M. J. Cocero, « Hydrothermal hydrolysis of grape seeds to produce bio-oil », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 57, p. 30332-30339, **2014**.
- [88] X. Yang, H. Lyu, K. Chen, X. Zhu, S. Zhang, et J. Chen, « Selective Extraction of Bio-oil from Hydrothermal Liquefaction of *Salix psammophila* by Organic Solvents with Different Polarities through Multistep Extraction Separation », vol. 9, n° 3, p. 5219-5233, **2014**.
- [89] S. Feng, Z. Yuan, M. Leitch, et C. Xu, « Hydrothermal liquefaction of barks into bio-crude – Effects of species and ash content/composition », *Fuel*, vol. 116, n° 0, p. 214-220, **2014**.
- [90] AFNOR, *NF EN 14214 - Produits Pétroliers liquides - Esters méthyliques d'acides gras (EMAG) pour moteurs diesel et comme combustible de chauffage - Exigences et méthodes d'essai*. 2013.
- [91] D. Mohan, C. U. Pittman, et P. H. Steele, « Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review », *Energy Fuels*, vol. 20, n° 3, p. 848-889, **2006**.
- [92] C. Küchen et K. Spitzmüller, « Heating Oil », in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [93] S. Xiu, A. Shahbazi, C. W. Wallace, L. Wang, et D. Cheng, « Enhanced bio-oil production from swine manure co-liquefaction with crude glycerol », *Energy Convers. Manag.*, vol. 52, n° 2, p. 1004-1009, **2011**.
- [94] S. S. Toor, L. Rosendahl, M. P. Nielsen, M. Glasius, A. Rudolf, et S. B. Iversen, « Continuous production of bio-oil by catalytic liquefaction from wet distiller's grain with solubles (WDGS) from bio-ethanol production », *Biomass Bioenergy*, vol. 36, p. 327-332, **2012**.
- [95] Methanol Institute, « Properties of Fuels », **2014**. <http://www.methanol.org/energy/resources/alternative-fuel/alt-fuel-properties.aspx>. Consulté le 04 novembre **2014**.
- [96] G. Haarlemmer, C. Guizani, S. Anouti, M. Déniel, A. Roubaud, et S. Valin, « Analysis and comparison of bio-oils obtained by hydrothermal liquefaction and fast pyrolysis of beech wood », *Fuel*, vol. 174, p. 180-188, **2016**.
- [97] W. T. Chen, Y. Zhang, J. Zhang, G. Yu, L. C. Schideman, P. Zhang, et M. Minarick, « Hydrothermal liquefaction of mixed-culture algal biomass from wastewater treatment system into bio-crude oil », *Bioresour. Technol.*, vol. 152, n° 0, p. 130-139, **2014**.
- [98] J. G. Speight, « Distillation », in *Handbook of petroleum product analysis*, W. Interscience, Éd. John Wiley & Sons, p. 40, 2001.
- [99] Y. Matsumura, T. Minowa, B. Potic, S. R. A. Kersten, W. Prins, W. P. M. Van Swaaij, B. Van de Beld, D. C. Elliott, G. G. Neuenschwander, A. Kruse, et M. J. Antal Jr, « Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects », *Biomass Bioenergy*, vol. 29, n° 4, p. 269-292, **2005**.
- [100] Z. Zhu, L. Rosendahl, S. S. Toor, D. Yu, et G. Chen, « Hydrothermal liquefaction of barley straw to bio-crude oil: Effects of reaction temperature and aqueous phase recirculation », *Appl. Energy*, vol. 137, p. 183-192, **2015**.
- [101] W. L. Marshall et E. U. Franck, « Ion product of water substance, 0–1000 °C, 1–10,000 bars New International Formulation and its background », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 10, n° 2, p. 295-304, **1981**.
- [102] T. Rogalinski, K. Liu, T. Albrecht, et G. Brunner, « Hydrolysis kinetics of biopolymers in subcritical water », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 46, n° 3, p. 335-341, **2008**.

- [103] I. Pavlovič, Z. Knez, et M. Skerget, « Subcritical Water - a Perspective Reaction Media for Biomass Processing to Chemicals: Study on Cellulose Conversion as a Model for Biomass », *Chem. Biochem. Eng. Q.*, vol. 27, n° 1, p. 73-82, **2013**.
- [104] S. Chiaberge, I. Leonardis, T. Fiorani, G. Bianchi, P. Cesti, A. Bosetti, M. Crucianelli, S. Reale, et F. De Angelis, « Amides in Bio-oil by Hydrothermal Liquefaction of Organic Wastes: A Mass Spectrometric Study of the Thermochemical Reaction Products of Binary Mixtures of Amino Acids and Fatty Acids », *Energy Fuels*, vol. 27, n° 9, p. 5287-5297, **2013**.
- [105] G. Teri, L. Luo, et P. E. Savage, « Hydrothermal Treatment of Protein, Polysaccharide, and Lipids Alone and in Mixtures », *Energy Fuels*, vol. 28, n° 12, p. 7501-7509, **2014**.
- [106] S. Karagöz, T. Bhaskar, A. Muto, et Y. Sakata, « Hydrothermal upgrading of biomass: Effect of K₂CO₃ concentration and biomass/water ratio on products distribution », *Bioresour. Technol.*, vol. 97, n° 1, p. 90-98, **2006**.
- [107] M. Sugano, H. Takagi, K. Hirano, et K. Mashimo, « Hydrothermal liquefaction of plantation biomass with two kinds of wastewater from paper industry », *J. Mater. Sci.*, vol. 43, n° 7, p. 2476-2486, **2008**.
- [108] A. Toledano, L. Serrano, et J. Labidi, « Improving base catalyzed lignin depolymerization by avoiding lignin repolymerization », *Fuel*, vol. 116, n° 0, p. 617-624, **2014**.
- [109] Z. Fang, T. Minowa, R. L. Smith, T. Ogi, et J. A. Koziński, « Liquefaction and Gasification of Cellulose with Na₂CO₃ and Ni in Subcritical Water at 350 °C », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, n° 10, p. 2454-2463, **2004**.
- [110] G. Akgül et A. Kruse, « Influence of salts on the subcritical water-gas shift reaction », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 66, p. 207-214, **2012**.
- [111] A. Demirbaş, « Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass », *Energy Convers. Manag.*, vol. 41, n° 6, p. 633-646, **2000**.
- [112] M. Watanabe, T. Iida, et H. Inomata, « Decomposition of a long chain saturated fatty acid with some additives in hot compressed water », *Energy Convers. Manag.*, vol. 47, n° 18-19, p. 3344-3350, **2006**.
- [113] Z. Li, Y. Hong, J. Cao, Z. Huang, K. Huang, H. Gong, L. Huang, S. Shi, M. Kawashita, et Y. Li, « Effects of Mild Alkali Pretreatment and Hydrogen-Donating Solvent on Hydrothermal Liquefaction of Eucalyptus Woodchips », *Energy Fuels*, vol. 29, n° 11, p. 7335-7342, **2015**.
- [114] S. M. Changi, J. L. Faeth, N. Mo, et P. E. Savage, « Hydrothermal Reactions of Biomolecules Relevant for Microalgae Liquefaction », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, n° 47, p. 11733-11758, **2015**.
- [115] M. Sasaki, T. Adschiri, et K. Arai, « Kinetics of cellulose conversion at 25 MPa in sub- and supercritical water », *AIChE J.*, vol. 50, n° 1, p. 192-202, **2004**.
- [116] M. Sasaki, Z. Fang, Y. Fukushima, T. Adschiri, et K. Arai, « Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, n° 8, p. 2883-2890, **2000**.
- [117] D. A. Cantero, « Intensification of Cellulose Hydrolysis Process by Supercritical Water. Obtaining of Added Value Products », University of Valladolid, 2014.
- [118] O. Bobleter, « Hydrothermal degradation of polymers derived from plants », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 19, n° 5, p. 797-841, **1994**.
- [119] T. Minowa, F. Zhen, et T. Ogi, « Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 13, n° 1-3, p. 253-259, **1998**.
- [120] T. Sakaki, M. Shibata, T. Sumi, et S. Yasuda, « Saccharification of Cellulose Using a Hot-Compressed Water-Flow Reactor », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, n° 4, p. 661-665, **2002**.
- [121] S. Deguchi, K. Tsujii, et K. Horikoshi, « Cooking cellulose in hot and compressed water », *Chem. Commun.*, n° 31, p. 3293-3295, **2006**.
- [122] S. Deguchi, K. Tsujii, et K. Horikoshi, « Crystalline-to-amorphous transformation of cellulose in hot and compressed water and its implications for hydrothermal conversion », *Green Chem.*, vol. 10, n° 2, p. 191-196, **2008**.

- [123] S. Kumar et R. B. Gupta, « Hydrolysis of Microcrystalline Cellulose in Subcritical and Supercritical Water in a Continuous Flow Reactor », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, n° 23, p. 9321-9329, **2008**.
- [124] M. Möller, F. Harnisch, et U. Schroder, « Hydrothermal liquefaction of cellulose in subcritical water-the role of crystallinity on the cellulose reactivity », *RSC Adv.*, vol. 3, n° 27, p. 11035-11044, **2013**.
- [125] W. S. L. Mok et M. J. Antal, « Uncatalyzed solvolysis of whole biomass hemicellulose by hot compressed liquid water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 31, n° 4, p. 1157-1161, **1992**.
- [126] H. Ando, T. Sakaki, T. Kokusho, M. Shibata, Y. Uemura, et Y. Hatate, « Decomposition Behavior of Plant Biomass in Hot-Compressed Water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, n° 10, p. 3688-3693, **2000**.
- [127] K. Mochidzuki, A. Sakoda, et M. Suzuki, « Liquid-phase thermogravimetric measurement of reaction kinetics of the conversion of biomass wastes in pressurized hot water: a kinetic study », *Adv. Environ. Res.*, vol. 7, n° 2, p. 421-428, **2003**.
- [128] G. Garrote, H. Domínguez, et J. C. Parajó, « Hydrothermal processing of lignocellulosic materials », *Holz Als Roh- Werkst.*, vol. 57, n° 3, p. 191-202, **1999**.
- [129] H. R. Appell, R. D. Miller, I. Wender, et S. United, « Conversion of urban refuse to oil », U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, **1970**.
- [130] D. A. Nelson, T. Hallen Richard, et O. Theander, « Formation of Aromatic Compounds from Carbohydrates », in *Pyrolysis Oils from Biomass*, vol. 376, 0 vol., American Chemical Society, p. 113-118, 1988.
- [131] Y. Gao, H. Chen, J. Wang, T. Shi, H.-P. Yang, et X.-H. Wang, « Characterization of products from hydrothermal liquefaction and carbonation of biomass model compounds and real biomass », *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 39, n° 12, p. 893-900, **2011**.
- [132] Z. Srokol, A.-G. Bouche, A. van Estrik, R. C. J. Strik, T. Maschmeyer, et J. A. Peters, « Hydrothermal upgrading of biomass to biofuel; studies on some monosaccharide model compounds », *Carbohydr. Res.*, vol. 339, n° 10, p. 1717-1726, **2004**.
- [133] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, et K. Arai, « Kinetics of Glucose Epimerization and Decomposition in Subcritical and Supercritical Water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, n° 5, p. 1552-1558, **1997**.
- [134] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, et K. Arai, « Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, n° 8, p. 2888-2895, **1999**.
- [135] T. M. Aida, Y. Sato, M. Watanabe, K. Tajima, T. Nonaka, H. Hattori, et K. Arai, « Dehydration of d-glucose in high temperature water at pressures up to 80MPa », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 40, n° 3, p. 381-388, **2007**.
- [136] 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 100MPa », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 42, n° 1, p. 110-119, **2007**.
- [137] T. M. Aida, N. Shiraishi, M. Kubo, M. Watanabe, et R. L. Smith Jr, « Reaction kinetics of d-xylose in sub- and supercritical water », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 55, n° 1, p. 208-216, **2010**.
- [138] M. Sasaki, T. Hayakawa, K. Arai, et T. Adschiri, « Measurement of the rate of retro-aldol condensation of D-xylose in subcritical and supercritical water », présenté à *7th International Symposium on Hydrothermal Reactions*, 2003, p. 169-176.
- [139] M. J. Antal Jr, T. Leesomboon, W. S. Mok, et G. N. Richards, « Mechanism of formation of 2-furaldehyde from d-xylose », *Carbohydr. Res.*, vol. 217, n° 0, p. 71-85, **1991**.
- [140] P. J. Oefner, A. H. Lanziner, G. Bonn, et O. Bobleter, « Quantitative studies on furfural and organic acid formation during hydrothermal, acidic and alkaline degradation of D-xylose », *Monatshefte Für Chem. Chem. Mon.*, vol. 123, n° 6-7, p. 547-556, **1992**.
- [141] J. Barbier, N. Charon, N. Dupassieux, A. Loppinet-Serani, L. Mahé, J. Ponthus, M. Courtiade, A. Ducrozet, A. Fonverne, et F. Cansell, « Hydrothermal conversion of glucose in a batch reactor. A

- detailed study of an experimental key-parameter: The heating time », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 58, n° 1, p. 114-120, **2011**.
- [142] G. Garrote, E. Falqué, H. Domínguez, et J. C. Parajó, « Autohydrolysis of agricultural residues: Study of reaction byproducts », *Bioresour. Technol.*, vol. 98, n° 10, p. 1951-1957, **2007**.
- [143] C. Promdej et Y. Matsumura, « Temperature Effect on Hydrothermal Decomposition of Glucose in Sub-And Supercritical Water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, n° 14, p. 8492-8497, **2011**.
- [144] S. Yin, A. K. Mehrotra, et Z. Tan, « Alkaline hydrothermal conversion of cellulose to bio-oil: Influence of alkalinity on reaction pathway change », *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n° 11, p. 6605-6610, **2011**.
- [145] J. Barbier, N. Charon, N. Dupassieux, A. Loppinet-Serani, L. 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, n° 0, p. 479-491, **2012**.
- [146] K. Yoshida, J. Kusaki, K. Ehara, et S. Saka, « Characterization of low molecular weight organic acids from beech wood treated in supercritical water », *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 123, n° 1-3, p. 795-806, **2005**.
- [147] K. Ehara, S. Saka, et H. Kawamoto, « Characterization of the lignin-derived products from wood as treated in supercritical water », *J. Wood Sci.*, vol. 48, n° 4, p. 320-325, **2002**.
- [148] M. Huet, A. Roubaud, C. Chirat, et D. Lachenal, « Hydrothermal treatment of black liquor for energy and phenolic platform molecules recovery in a pulp mill », *Biomass Bioenergy Spec. Issue 23rd Eur. Biomass Conf. Exhib. Held Vienna June 2015*, vol. 89, p. 105-112, **2016**.
- [149] A. Liu, Y. Park, Z. Huang, B. Wang, R. O. Ankumah, et P. K. Biswas, « Product Identification and Distribution from Hydrothermal Conversion of Walnut Shells », *Energy Fuels*, vol. 20, n° 2, p. 446-454, **2006**.
- [150] B. Zhang, H.-J. Huang, et S. Ramaswamy, « Reaction Kinetics of the Hydrothermal Treatment of Lignin », *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 147, n° 1-3, p. 119-131, **2008**.
- [151] T. L.-K. Yong et Y. Matsumura, « Kinetic Analysis of Lignin Hydrothermal Conversion in Sub- and Supercritical Water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, n° 16, p. 5626-5639, **2013**.
- [152] T. L.-K. Yong et Y. Matsumura, « Reaction Kinetics of the Lignin Conversion in Supercritical Water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, n° 37, p. 11975-11988, **2012**.
- [153] Wahyudiono, T. Kanetake, M. Sasaki, et M. Goto, « Decomposition of a Lignin Model Compound under Hydrothermal Conditions », *Chem. Eng. Technol.*, vol. 30, n° 8, p. 1113-1122, **2007**.
- [154] S. Kang, X. Li, J. Fan, et J. Chang, « Classified Separation of Lignin Hydrothermal Liquefied Products », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, n° 19, p. 11288-11296, **2011**.
- [155] O. C. Bobleter R., « Degradation of poplar lignin by hydrothermal treatment », *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 13, n° 5, p. 583-593, **1979**.
- [156] Wahyudiono, M. Sasaki, et M. Goto, « Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near and supercritical water », *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 47, n° 9-10, p. 1609-1619, **2008**.
- [157] 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 Process. Technol.*, vol. 85, n° 8-10, p. 803-813, **2004**.
- [158] Z. Fang, T. Sato, R. L. Smith Jr, H. Inomata, K. Arai, et J. A. Kozinski, « Reaction chemistry and phase behavior of lignin in high-temperature and supercritical water », *Bioresour. Technol.*, vol. 99, n° 9, p. 3424-3430, **2008**.
- [159] X. Erdocia, R. Prado, M. Angeles Corcuera, et J. Labidi, « Base catalyzed depolymerization of lignin : Influence of organosolv lignin nature », *Biomass Bioenergy*, vol. 66, p. 379-386, **2014**.
- [160] Wahyudiono, M. Sasaki, et M. Goto, « Conversion of biomass model compound under hydrothermal conditions using batch reactor », *Fuel*, vol. 88, n° 9, p. 1656-1664, **2009**.

- [161] J. R. Lawson et M. T. Klein, « Influence of water on guaiacol pyrolysis », *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 24, n° 2, p. 203-208, **1985**.
- [162] T. Sato, G. Sekiguchi, M. Saisu, M. Watanabe, T. Adschiri, et K. Arai, « Dealkylation and Rearrangement Kinetics of 2-Isopropylphenol in Supercritical Water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, n° 13, p. 3124-3130, **2002**.
- [163] K. Okuda, S. Ohara, M. Umetsu, S. Takami, et T. Adschiri, « Disassembly of lignin and chemical recovery in supercritical water and p-cresol mixture: Studies on lignin model compounds », *Bioresour. Technol.*, vol. 99, n° 6, p. 1846-1852, **2008**.
- [164] L. Yang, Y. Li, et P. E. Savage, « Hydrolytic Cleavage of C–O Linkages in Lignin Model Compounds Catalyzed by Water-Tolerant Lewis Acids », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, n° 7, p. 2633-2639, **2014**.
- [165] T. L.-K. Yong et Y. Matsumura, « Kinetic Analysis of Guaiacol Conversion in Sub- and Supercritical Water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, n° 26, p. 9048-9059, **2013**.
- [166] T. Funazukuri, N. Wakao, et J. M. Smith, « Liquefaction of lignin sulphonate with subcritical and supercritical water », *Fuel*, vol. 69, n° 3, p. 349-353, **1990**.
- [167] M. Saisu, T. Sato, M. Watanabe, T. Adschiri, et K. Arai, « Conversion of Lignin with Supercritical Water–Phenol Mixtures », *Energy Fuels*, vol. 17, n° 4, p. 922-928, **2003**.
- [168] 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, n° 2, p. 327-333, **2004**.
- [169] O. Pourali, F. S. Asghari, et H. Yoshida, « Production of phenolic compounds from rice bran biomass under subcritical water conditions », *Chem. Eng. J.*, vol. 160, n° 1, p. 259-266, **2010**.
- [170] P. T. Patil, U. Armbruster, et A. Martin, « Hydrothermal liquefaction of wheat straw in hot compressed water and subcritical water–alcohol mixtures », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 93, n° 0, p. 121-129, **2014**.
- [171] X. Z. Yuan, H. Li, G. M. Zeng, J. Y. Tong, et W. Xie, « Sub- and supercritical liquefaction of rice straw in the presence of ethanol–water and 2-propanol–water mixture », *Energy*, vol. 32, n° 11, p. 2081-2088, **2007**.
- [172] G. Van Rossum, W. Zhao, M. Castellvi Barnes, J.-P. Lange, et S. R. A. Kersten, « Liquefaction of Lignocellulosic Biomass: Solvent, Process Parameter, and Recycle Oil Screening », *ChemSusChem*, vol. 7, n° 1, p. 253-259, **2014**.
- [173] J. Akhtar, S. K. Kuang, et N. S. Amin, « Liquefaction of empty palm fruit bunch (EPFB) in alkaline hot compressed water », *Renew. Energy*, vol. 35, n° 6, p. 1220-1227, **2010**.
- [174] N. Yan, C. Zhao, P. J. Dyson, C. Wang, L. Liu, et Y. Kou, « Selective Degradation of Wood Lignin over Noble-Metal Catalysts in a Two-Step Process », *ChemSusChem*, vol. 1, n° 7, p. 626-629, **2008**.
- [175] W. Abdelmoez et H. Yoshida, « Production of Amino and Organic Acids from Protein Using Sub-Critical Water Technology », *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 11, n° 1, p. 1-16, **2013**.
- [176] A. T. Quitain, H. Daimon, K. Fujie, S. Katoh, et T. Moriyoshi, « Microwave-Assisted Hydrothermal Degradation of Silk Protein to Amino Acids », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, n° 13, p. 4471-4474, **2006**.
- [177] W. Abdelmoez, T. Nakahasi, et H. Yoshida, « Amino Acid Transformation and Decomposition in Saturated Subcritical Water Conditions », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, n° 16, p. 5286-5294, **2007**.
- [178] A. T. Quitain, N. Sato, H. Daimon, et K. Fujie, « Production of Valuable Materials by Hydrothermal Treatment of Shrimp Shells », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, n° 25, p. 5885-5888, **2001**.
- [179] O. Tavakoli et H. Yoshida, « Squid Oil and Fat Production from Squid Wastes Using Subcritical Water Hydrolysis: Free Fatty Acids and Transesterification », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, n° 16, p. 5675-5680, **2006**.
- [180] H. Yoshida et O. Tavakoli, « Sub-critical Water Hydrolysis Treatment for Waste Squid Entrails and Production of Amino Acids, Organic Acids, and Fatty Acids », *J. Chem. Eng. Jpn.*, vol. 37, n° 2, p. 253-260, **2004**.

- [181] H. Yoshida, M. Terashima, et Y. Takahashi, « Production of organic acids and amino acids from fish meat by sub-critical water hydrolysis », *Biotechnol Prog*, vol. 15, n° 6, p. 1090-1094, **1999**.
- [182] K. Kang, A. T. Quitain, H. Daimon, R. Noda, N. Goto, H.-Y. Hu, et K. Fujie, « Optimization of amino acids production from waste fish entrails by hydrolysis in sub and supercritical water », *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 79, n° 1, p. 65-70, **2001**.
- [183] H. Cheng, X. Zhu, C. Zhu, J. Qian, N. Zhu, L. Zhao, et J. Chen, « Hydrolysis technology of biomass waste to produce amino acids in sub-critical water », *Bioresour. Technol.*, vol. 99, n° 9, p. 3337-3341, **2008**.
- [184] I. Sereewatthanawut, S. Prapintip, K. Watchiraruj, M. Goto, M. Sasaki, et A. Shotipruk, « Extraction of protein and amino acids from deoiled rice bran by subcritical water hydrolysis », *Bioresour. Technol.*, vol. 99, n° 3, p. 555-561, **2008**.
- [185] H. Pinkowska et E. Oliveros, « Application of Doehlert matrix for determination of the optimal conditions of hydrolysis of soybean protein in subcritical water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, n° 4, p. 1320-1326, **2014**.
- [186] T. Rogalinski, S. Herrmann, et G. Brunner, « Production of amino acids from bovine serum albumin by continuous sub-critical water hydrolysis », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 36, n° 1, p. 49-58, **2005**.
- [187] Y. Qian, M. H. Engel, S. A. Macko, S. Carpenter, et J. W. Deming, « Kinetics of peptide hydrolysis and amino acid decomposition at high temperature », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 57, n° 14, p. 3281-3293, **1993**.
- [188] J. Li, X. Wang, M. T. Klein, et T. B. Brill, « Spectroscopy of hydrothermal reactions, 19: pH and salt dependence of decarboxylation of α -alanine at 280–330°C in an FT-IR spectroscopy flow reactor », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 34, n° 4, p. 271-277, **2002**.
- [189] N. Sato, A. T. Quitain, K. Kang, H. Daimon, et K. Fujie, « Reaction Kinetics of Amino Acid Decomposition in High-Temperature and High-Pressure Water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, n° 13, p. 3217-3222, **2004**.
- [190] D. Klingler, J. Berg, et H. Vogel, « Hydrothermal reactions of alanine and glycine in sub- and supercritical water », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 43, n° 1, p. 112-119, **2007**.
- [191] E. Andersson et N. Holm, « The Stability of Some Selected Amino Acids Under Attempted Redox Constrained Hydrothermal Conditions », *Orig. Life Evol. Biosph.*, vol. 30, n° 1, p. 9-23, **2000**.
- [192] Y. Dote, S. Inoue, T. Ogi, et S. Yokoyama, « Studies on the direct liquefaction of protein-contained biomass: The distribution of nitrogen in the products », *Biomass Bioenergy*, vol. 11, n° 6, p. 491-498, **1996**.
- [193] Y. Dote, S. Inoue, T. Ogi, et S. Yokoyama, « Distribution of nitrogen to oil products from liquefaction of amino acids », *Bioresour. Technol.*, vol. 64, n° 2, p. 157-160, **1998**.
- [194] F. Salak, S. Daneshvar, J. Abedi, et K. Furukawa, « Adding value to onion (*Allium cepa* L.) waste by subcritical water treatment », *Fuel Process. Technol.*, vol. 112, n° 0, p. 86-92, **2013**.
- [195] L. Luo, J. D. Sheehan, L. Dai, et P. E. Savage, « Products and Kinetics for Isothermal Hydrothermal Liquefaction of Soy Protein Concentrate », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, n° 5, p. 2725-2733, **2016**.
- [196] C. Torri, L. Garcia Alba, C. Samori, D. Fabbri, et D. W. F. Brilman, « Hydrothermal Treatment (HTT) of Microalgae: Detailed Molecular Characterization of HTT Oil in View of HTT Mechanism Elucidation », *Energy Fuels*, vol. 26, n° 1, p. 658-671, **2012**.
- [197] C. Miao, M. Chakraborty, T. Dong, X. Yu, Z. Chi, et S. Chen, « Sequential hydrothermal fractionation of yeast *Cryptococcus curvatus* biomass », *Bioresour. Technol.*, vol. 164, n° 0, p. 106-112, **2014**.
- [198] V. H. Mills et K. McClain, « Fat Hydrolysis », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 41, n° 9, p. 1982-1985, **1949**.
- [199] A. L. Milliren, J. C. Wissinger, V. Gottumukala, et C. A. Schall, « Kinetics of soybean oil hydrolysis in subcritical water », *Fuel*, vol. 108, n° 0, p. 277-281, **2013**.
- [200] M. C. Johnson et J. W. Tester, « Lipid Transformation in Hydrothermal Processing of Whole Algal Cells », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, n° 32, p. 10988-10995, **2013**.

- [201] P. Krammer et H. Vogel, « Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 16, n° 3, p. 189-206, **2000**.
- [202] H. Oka, S. Yamago, J. Yoshida, et O. Kajimoto, « Evidence for a Hydroxide Ion Catalyzed Pathway in Ester Hydrolysis in Supercritical Water », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, n° 4, p. 623-625, **2002**.
- [203] C. M. Comisar, S. E. Hunter, A. Walton, et P. E. Savage, « Effect of pH on Ether, Ester, and Carbonate Hydrolysis in High-Temperature Water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, n° 3, p. 577-584, **2008**.
- [204] S. Changi, T. Pinnarat, et P. E. Savage, « Mechanistic Modeling of Hydrolysis and Esterification for Biofuel Processes », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, n° 22, p. 12471-12478, **2011**.
- [205] S. Changi, T. Pinnarat, et P. E. Savage, « Modeling Hydrolysis and Esterification Kinetics for Biofuel Processes », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, n° 6, p. 3206-3211, **2011**.
- [206] A. Sturzenegger et H. Sturm, « Hydrolysis of Fats at High Temperatures », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 43, n° 2, p. 510-515, **1951**.
- [207] L. Lascaray, « Industrial fat splitting », *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 29, n° 9, p. 362-366, **1952**.
- [208] T. A. Patil, D. N. Butala, T. S. Raghunathan, et H. S. Shankar, « Thermal hydrolysis of vegetable oils and fats. 1. Reaction kinetics », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 27, n° 5, p. 727-735, **1988**.
- [209] T. A. Patil, T. S. Raghunathan, et H. S. Shankar, « Thermal hydrolysis of vegetable oils and fats. 2. Hydrolysis in continuous stirred tank reactor », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 27, n° 5, p. 735-739, **1988**.
- [210] R. L. Holliday, J. W. King, et G. R. List, « Hydrolysis of Vegetable Oils in Sub- and Supercritical Water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, n° 3, p. 932-935, **1997**.
- [211] T. Kocsisová, J. Juhasz, et J. Cvengroš, « Hydrolysis of fatty acid esters in subcritical water », *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 108, n° 8, p. 652-658, **2006**.
- [212] A. Bosley, J. Wissinger, et C. Schall, « Conversion of Triacylglycerides to Free Fatty Acids: Application to Algal Systems », présenté à *2011 AIChE Annual Meeting*, 2011.
- [213] J. Fu, X. Lu, et P. E. Savage, « Hydrothermal Decarboxylation and Hydrogenation of Fatty Acids over Pt/C », *ChemSusChem*, vol. 4, n° 4, p. 481-486, **2011**.
- [214] N. Mo et P. E. Savage, « Hydrothermal Catalytic Cracking of Fatty Acids with HZSM-5 », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 2, n° 1, p. 88-94, **2013**.
- [215] J. S. S. Pinto et F. M. Lanças, « Hydrolysis of corn oil using subcritical water », *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 17, p. 85-89, **2006**.
- [216] Y.-D. Long et Z. Fang, « Hydrothermal conversion of glycerol to chemicals and hydrogen: review and perspective », *Biofuels Bioprod. Biorefining*, vol. 6, n° 6, p. 686-702, **2012**.
- [217] T. H. Pedersen, I. F. Grigoras, J. Hoffmann, S. S. Toor, I. M. Daraban, C. U. Jensen, S. B. Iversen, R. B. Madsen, M. Glasius, K. R. Arturi, R. P. Nielsen, E. G. Sogaard, et L. A. Rosendahl, « Continuous hydrothermal co-liquefaction of aspen wood and glycerol with water phase recirculation », *Appl. Energy*, vol. 162, p. 1034-1041, **2016**.
- [218] S. Xiu, A. Shahbazi, V. Shirley, M. R. Mims, et C. W. Wallace, « Effectiveness and mechanisms of crude glycerol on the biofuel production from swine manure through hydrothermal pyrolysis », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 87, n° 2, p. 194-198, **2010**.
- [219] S. Xiu, A. Shahbazi, V. B. Shirley, et L. Wang, « Swine manure/Crude glycerol co-liquefaction: Physical properties and chemical analysis of bio-oil product », *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n° 2, p. 1928-1932, **2011**.
- [220] Z. Ye, S. Xiu, A. Shahbazi, et S. Zhu, « Co-liquefaction of swine manure and crude glycerol to bio-oil: Model compound studies and reaction pathways », *Bioresour. Technol.*, vol. 104, n° 0, p. 783-787, **2012**.
- [221] W. Yang, X. Li, Z. Li, C. Tong, et L. Feng, « Understanding low-lipid algae hydrothermal liquefaction characteristics and pathways through hydrothermal liquefaction of algal major components: Crude polysaccharides, crude proteins and their binary mixtures », *Bioresour. Technol.*, vol. 196, p. 99-108, **2015**.

- [222] T. Minowa, S. Inoue, T. Hanaoka, et Y. Matsumura, « Hydrothermal reaction of glucose and glycine as model compounds of biomass », *Nihon Enerugi Gakkaishi Journal Jpn. Inst. Energy*, vol. 83, n° 10, p. 794-798, **2004**.
- [223] S. Inoue, M. Noguchi, T. Hanaoka, et T. Minowa, « Organic Compounds Formed by Thermochemical Degradation of Glucose-Glycine Melanoidins Using Hot Compressed Water », *J. Chem. Eng. Jpn.*, vol. 37, n° 7, p. 915-919, **2004**.
- [224] A. A. Peterson, R. P. Lachance, et J. W. Tester, « Kinetic Evidence of the Maillard Reaction in Hydrothermal Biomass Processing: Glucose-Glycine Interactions in High-Temperature, High-Pressure Water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, n° 5, p. 2107-2117, **2010**.
- [225] A. Kruse, A. Krupka, V. Schwarzkopf, C. Gamard, et T. Henningsen, « Influence of Proteins on the Hydrothermal Gasification and Liquefaction of Biomass. 1. Comparison of Different Feedstocks », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, n° 9, p. 3013-3020, **2005**.
- [226] G. P. Rizzi, « Free Radicals in the Maillard Reaction », *Food Rev. Int.*, vol. 19, n° 4, p. 375-395, **2003**.
- [227] C. Zhang, X. Tang, L. Sheng, et X. Yang, « Enhancing the performance of Co-hydrothermal liquefaction for mixed algae strains by the Maillard reaction », *Green Chem.*, vol. 18, n° 8, p. 2542-2553, **2016**.
- [228] S. Changi, M. Zhu, et P. E. Savage, « Hydrothermal Reaction Kinetics and Pathways of Phenylalanine Alone and in Binary Mixtures », *ChemSusChem*, vol. 5, n° 9, p. 1743-1757, **2012**.
- [229] T. Yoshida et Y. Matsumura, « Gasification of Cellulose, Xylan, and Lignin Mixtures in Supercritical Water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, n° 23, p. 5469-5474, **2001**.
- [230] E. Weiss-Hortala, A. Kruse, C. Ceccarelli, et R. Barna, « Influence of phenol on glucose degradation during supercritical water gasification », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 53, n° 1-3, p. 42-47, **2010**.
- [231] 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 », *Bioresour. Technol.*, vol. 144, n° 0, p. 504-512, **2013**.
- [232] P. J. Valdez, V. J. Tocco, et P. E. Savage, « A general kinetic model for the hydrothermal liquefaction of microalgae », *Bioresour. Technol.*, vol. 163, p. 123-127, **2014**.
- [233] S. Leow, J. R. Witter, D. R. Vardon, B. K. Sharma, J. S. Guest, et T. J. Strathmann, « Prediction of microalgae hydrothermal liquefaction products from feedstock biochemical composition », *Green Chem.*, vol. 17, n° 6, p. 3584-3599, **2015**.
- [234] M. Déniel, G. Haarlemmer, A. Roubaud, E. Weiss-Hortala, et J. Fages, « Energy valorisation of food processing residues and model compounds by hydrothermal liquefaction », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 54, p. 1632-1652, **2016**.
- [235] D. López Barreiro, W. Prins, F. Ronsse, et W. Brilman, « Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: State of the art review and future prospects », *Biomass Bioenergy*, vol. 53, n° 0, p. 113-127, **2013**.
- [236] J. M. Prado, D. Lachos-Perez, T. Forster-Carneiro, et M. A. Rostagno, « Sub- and supercritical water hydrolysis of agricultural and food industry residues for the production of fermentable sugars: A review », *Food Bioprod. Process.*, vol. 98, p. 95-123, **2016**.
- [237] I. Marcet, C. Álvarez, B. Paredes, et M. Díaz, « The use of sub-critical water hydrolysis for the recovery of peptides and free amino acids from food processing wastes. Review of sources and main parameters », *Waste Manag.*, vol. 49, p. 364-371, **2016**.
- [238] B. Zhang, M. von Keitz, et K. Valentas, « Maximizing the liquid fuel yield in a biorefining process », *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 101, n° 5, p. 903-912, **2008**.
- [239] J. Gan et W. Yuan, « Operating condition optimization of corncob hydrothermal conversion for bio-oil production », *Appl. Energy*, vol. 103, n° 0, p. 350-357, **2013**.
- [240] H. Mazaheri, K. T. Lee, S. Bhatia, et A. R. Mohamed, « Subcritical water liquefaction of oil palm fruit press fiber for the production of bio-oil: Effect of catalysts », *Bioresour. Technol.*, vol. 101, n° 2, p. 745-751, **2010**.

- [241] H. Mazaheri, K. T. Lee, et A. R. Mohamed, « Influence of temperature on liquid products yield of oil palm shell via subcritical water liquefaction in the presence of alkali catalyst », *Fuel Process. Technol.*, vol. 110, n° 0, p. 197-205, **2013**.
- [242] Y. H. Chan, S. Yusup, A. T. Quitain, Y. Uemura, et M. Sasaki, « Bio-oil production from oil palm biomass via subcritical and supercritical hydrothermal liquefaction », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 95, n° 0, p. 407-412, **2014**.
- [243] R. Singh, K. Chaudhary, B. Biswas, B. Balagurumurthy, et T. Bhaskar, « Hydrothermal liquefaction of rice straw: Effect of reaction environment », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 104, p. 70-75, **2015**.
- [244] R. Singh, T. Bhaskar, S. Dora, et B. Balagurumurthy, « Catalytic hydrothermal upgradation of wheat husk », *Bioresour. Technol.*, vol. 149, n° 0, p. 446-451, **2013**.
- [245] D. J. N. Subagyono, M. Marshall, W. R. Jackson, et A. L. Chaffee, « Pressurized thermal and hydrothermal decomposition of algae, wood chip residue, and grape marc: A comparative study », *Biomass Bioenergy*, vol. 76, p. 141-157, **2015**.
- [246] K. Tekin, « Hydrothermal Conversion of Russian Olive Seeds into Crude Bio-oil Using a CaO Catalyst Derived from Waste Mussel Shells », *Energy Fuels*, vol. 29, n° 7, p. 4382-4392, **2015**.
- [247] H. Loubna, B. Mourad, B. Gaëtan, L. Khaled, et T. Mohand, « Hydrothermal liquefaction of oil mill wastewater for bio-oil production in subcritical conditions », *Bioresour. Technol.*, vol. 218, p. 9-17, **2016**.
- [248] W.-T. Chen, L. Tang, W. Qian, K. Scheppe, K. Nair, Z. Wu, C. Gai, P. Zhang, et Y. Zhang, « Extract Nitrogen-Containing Compounds in Biocrude Oil Converted from Wet Biowaste via Hydrothermal Liquefaction », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, n° 4, p. 2182-2190, **2016**.
- [249] J.-L. Zheng, M.-Q. Zhu, et H. Wu, « Alkaline hydrothermal liquefaction of swine carcasses to bio-oil », *Waste Manag.*, vol. 43, p. 230-238, **2015**.
- [250] L. Yang, L. Nazari, Z. Yuan, K. Corscadden, C. Xu, et Q. He, « Hydrothermal liquefaction of spent coffee grounds in water medium for bio-oil production », *Biomass Bioenergy*, vol. 86, p. 191-198, **2016**.
- [251] D. Kim, D. R. Vardon, D. Murali, B. K. Sharma, et T. J. Strathmann, « Valorization of Waste Lipids through Hydrothermal Catalytic Conversion to Liquid Hydrocarbon Fuels with in Situ Hydrogen Production », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, n° 3, p. 1775-1784, **2016**.
- [252] S. Xiu, A. Shahbazi, et L. Wang, « Co-liquefaction of swine manure with waste vegetable oil for enhanced bio-oil production », *Energy Sources Part Recovery Util. Environ. Eff.*, vol. 38, n° 4, p. 459-465, **2016**.
- [253] K. S. Ocfemia, Y. Zhang, et T. Funk, « Hydrothermal processing of swine manure into oil using a continuous reactor system: Development and testing », *Trans. ASABE*, vol. 49, n° 2, p. 533-541, **2006**.
- [254] A. Hammerschmidt, N. Boukis, E. Hauer, U. Galla, E. Dinjus, B. Hitzmann, T. Larsen, et S. D. Nygaard, « Catalytic conversion of waste biomass by hydrothermal treatment », *Fuel*, vol. 90, n° 2, p. 555-562, **2011**.
- [255] D. C. Elliott, « Hydrothermal Processing », in *Thermochemical Processing of Biomass*, John Wiley & Sons, Ltd, p. 200-231, 2011.
- [256] D. C. Elliott, « Process development for biomass liquefaction », **1980**.
- [257] F. Behrendt, Y. Neubauer, M. Oevermann, B. Wilmes, et N. Zobel, « Direct Liquefaction of Biomass », *Chem. Eng. Technol.*, vol. 31, n° 5, p. 667-677, **2008**.
- [258] L. L. Schaleger, C. Figueroa, et H. G. Davis, « Direct Liquefaction of Biomass: results from operation of continuous bench scale unit in liquefaction of water slurries of douglas fir wood », présenté à *Fourth Symposium on Biotechnology in Energy Production and Conservation*, Gatlinburg, Tennessee, 1982.
- [259] F. Goudriaan, B. van de Beld, F. R. Boerefijn, G. M. Bos, J. E. Naber, S. van der Wal, et J. A. Zeevalkink, « Thermal Efficiency of the HTU® Process for Biomass Liquefaction », in *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, Blackwell Science Ltd, p. 1312-1325, 2008.

- [260] W. van Swaaij, S. Kersten, et W. Palz, *Biomass power for the world: Transformations to effective use*, 2015.
- [261] S. Kumar, A. Segins, J.-P. Lange, G. Van Rossum, et S. R. A. Kersten, « Liquefaction of Lignocellulose in Light Cycle Oil: A Process Concept Study », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, n° 6, p. 3087-3094, **2016**.
- [262] Green Car Congress, « NextFuels introduces hydrothermal process to produce biofuels from wet, unprocessed waste; solution for palm plantation residu », **2013**. <http://www.greencarcongress.com/2013/08/20130819-next.html>. Consulté le 24 octobre **2014**.
- [263] T. Adams et B. Appel, « Converting turkey offal into bio-derived hydrocarbon oil with the {CWT} thermal process », présenté à *Power-Gen Renewable Energy Conference*, 2004.
- [264] M. Roberts, J. Williams, P. Halberstadt, D. Sanders, et T. Adams, « Animal Waste to marketable products », présenté à *Natural Gas Technologies Conference*, Phoenix, AZ, 2004.
- [265] The Carthage Press, « Canadian firm acquires Carthage RES plant », **2013**. <http://www.carthagepress.com/article/20130416/NEWS/130419181/1001/NEWS?rssfeed=true>. Consulté le 10 février **2015**.
- [266] Worldwide BioEnergy, « Thermal Chemical Conversion », **2014**. <http://wwbioenergy.biz/>. Consulté le 20 mai **2014**.
- [267] R. P. Nielsen, G. Olofsson, et E. G. Sjøgaard, « CatLiq – High pressure and temperature catalytic conversion of biomass: The CatLiq technology in relation to other thermochemical conversion technologies », *Biomass Bioenergy*, vol. 39, n° 0, p. 399-402, **2012**.
- [268] Altaca, « CatLiq® (Catalytic Liquidification) Technology », **2014**. http://www.altaca.com/index_pages_22.html. Consulté le 28 avril **2014**.
- [269] J. Hoffmann, « Bio-oil Production - Process Optimization and Product Quality », Aalborg University, 2013.
- [270] Steeper Energy, « Hydrofaction TM platform », **2015**. <http://steeperenergy.com/technology/hydrofaction-platform>. Consulté le 23 juin **2016**.
- [271] D. C. Elliott, D. Beckman, A. V. Bridgwater, J. P. Diebold, S. B. Gevert, et Y. Solantausta, « Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983-1990 », *Energy Fuels*, vol. 5, n° 3, p. 399-410, **1991**.
- [272] P. M. Molton, A. G. Fassbender, et M. D. Brown, « Stors: the sludge-to-oil reactor system », PB-86-175684/XAB United StatesThu Feb 07 04:17:23 EST 2008NTIS, PC A06/MF A01.GRA; EDB-86-107301English, **1986**.
- [273] S. Itoh, A. Suzuki, T. Nakamura, et S. Yokoyama, « Production of heavy oil from sewage sludge by direct thermochemical liquefaction », *Desalination*, vol. 98, n° 1-3, p. 127-133, **1994**.
- [274] Thermo Energy, « Municipal Markets - Ammonia Removal and Recovery », **2014**. <http://www.thermoenergy.com/wastewater-recovery/applications/ammonia-removal-recovery>. Consulté le 19 mai **2014**.
- [275] A. J. Mørup, J. Becker, P. S. Christensen, K. Houlberg, E. Lappa, M. Klemmer, R. B. Madsen, M. Glasius, et B. B. Iversen, « Construction and Commissioning of a Continuous Reactor for Hydrothermal Liquefaction », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, n° 22, p. 5935-5947, **2015**.
- [276] 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 », *Bioresour. Technol.*, vol. 178, n° 0, p. 147-156, **2015**.
- [277] I. M. Dărăban, L. A. Rosendahl, T. H. Pedersen, et S. B. Iversen, « Pretreatment methods to obtain pumpable high solid loading wood-water slurries for continuous hydrothermal liquefaction systems », *Biomass Bioenergy*, vol. 81, p. 437-443, **2015**.
- [278] R. Cherad, J. A. Onwudili, P. Biller, P. T. Williams, et A. B. Ross, « Hydrogen production from the catalytic supercritical water gasification of process water generated from hydrothermal liquefaction of microalgae », *Fuel*, vol. 166, p. 24-28, **2016**.

- [279] D. C. Elliott, T. R. Hart, A. J. Schmidt, G. G. Neuenschwander, L. J. Rotness, M. V. Olarte, A. H. Zacher, K. O. Albrecht, R. T. Hallen, et J. E. Holladay, « Process development for hydrothermal liquefaction of algae feedstocks in a continuous-flow reactor », *Algal Res.*, vol. 2, n° 4, p. 445-454, **2013**.
- [280] C. Hognon, F. Delrue, J. Texier, M. Grateau, S. Thiery, H. Miller, et A. Roubaud, « Comparison of pyrolysis and hydrothermal liquefaction of *Chlamydomonas reinhardtii*. Growth studies on the recovered hydrothermal aqueous phase », *Biomass Bioenergy*, vol. 73, n° 0, p. 23-31, **2015**.
- [281] X. Ran, N. Duan, Y. H. Zhang, B. M. Li, Z. D. Liu, et H. F. Lu, « Nitrogen and phosphorous adsorption from post-hydrothermal liquefaction wastewater using three types of zeolites. », *Int. J. Agric. Biol. Eng.*, vol. 8, n° 5, p. 86-95, **2015**.
- [282] D. López Barreiro, M. Bauer, U. Hornung, C. Posten, A. Kruse, et W. Prins, « Cultivation of microalgae with recovered nutrients after hydrothermal liquefaction », *Algal Res.*, vol. 9, p. 99-106, **2015**.
- [283] B. Wirth et J. Mumme, « Anaerobic Digestion of Waste Water from Hydrothermal Carbonization of Corn Silage », *Appl. Bioenergy*, vol. 1, n° 1, p. 1-10, **2013**.
- [284] E. Danso-Boateng, G. Shama, A. D. Wheatley, S. J. Martin, et R. G. Holdich, « Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: Effect of process conditions on product characteristics and methane production », *Bioresour. Technol.*, vol. 177, n° 0, p. 318-327, **2015**.
- [285] B. Wirth, T. Reza, et J. Mumme, « Influence of digestion temperature and organic loading rate on the continuous anaerobic treatment of process liquor from hydrothermal carbonization of sewage sludge », *Bioresour. Technol.*, vol. 198, p. 215-222, **2015**.
- [286] M. T. Reza, A. Freitas, X. Yang, et C. J. Coronella, « Wet Air Oxidation of Hydrothermal Carbonization (HTC) Process Liquid », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, n° 6, p. 3250-3254, **2016**.
- [287] M. Erkelens, A. S. Ball, et D. M. Lewis, « The application of activated carbon for the treatment and reuse of the aqueous phase derived from the hydrothermal liquefaction of a halophytic *Tetraselmis* sp », *Bioresour. Technol.*, vol. 182, p. 378-382, **2015**.
- [288] S. Kumar, J.-P. Lange, G. Van Rossum, et S. R. A. Kersten, « Liquefaction of Lignocellulose: Process Parameter Study To Minimize Heavy Ends », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, n° 29, p. 11668-11676, **2014**.
- [289] C. Li, X. Yang, Z. Zhang, D. Zhou, L. Zhang, S. Zhang, et J. Chen, « Hydrothermal Liquefaction of Desert Shrub *Salix psammophila* to High Value-added Chemicals and Hydrochar with Recycled Processing Water », vol. 8, p. 2981-2997, **2013**.
- [290] E. A. Ramos-Tercero, A. Bertucco, et D. W. F. Brilman, « Process Water Recycle in Hydrothermal Liquefaction of Microalgae To Enhance Bio-oil Yield », *Energy Fuels*, vol. 29, n° 4, p. 2422-2430, **2015**.
- [291] D. López Barreiro, B. R. Gómez, F. Ronsse, U. Hornung, A. Kruse, et W. Prins, « Heterogeneous catalytic upgrading of biocrude oil produced by hydrothermal liquefaction of microalgae: State of the art and own experiments », *Fuel Process. Technol.*, vol. 148, p. 117-127, **2016**.
- [292] J. Hoffmann, C. U. Jensen, et L. A. Rosendahl, « Co-processing potential of HTL bio-crude at petroleum refineries – Part 1: Fractional distillation and characterization », *Fuel*, vol. 165, p. 526-535, **2016**.
- [293] C. U. Jensen, J. Hoffmann, et L. A. Rosendahl, « Co-processing potential of HTL bio-crude at petroleum refineries. Part 2: A parametric hydrotreating study », *Fuel*, vol. 165, p. 536-543, **2016**.
- [294] A. A. Peterson, F. Vogel, R. P. Lachance, M. Froling, M. J. Antal Jr, et J. W. Tester, « Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies », *Energy Environ. Sci.*, vol. 1, n° 1, p. 32-65, **2008**.
- [295] AFNOR, *NF EN 14774-1 Biocombustibles solides - Détermination de la teneur en humidité - Méthode par séchage à l'étuve - Partie 1 : humidité totale - Méthode de référence*. 2010.
- [296] AFNOR, *NF V18-122 - Aliments des animaux - Détermination séquentielle des constituants pariétaux - Méthode par traitement aux détergents neutre et acide et à l'acide sulfurique*. 2013.
- [297] AFNOR, *NF EN 14775 Biocombustibles solides - Méthode de détermination de la teneur en cendres*. 2010.

- [298] AFNOR, *EN 15104 Biocombustibles solides - Détermination de la teneur totale en carbone, hydrogène et azote - Méthodes instrumentales*. 2011.
- [299] République Française, *Arrêté du 8 septembre 1977 relatif aux méthodes officielles d'analyse des produits diététiques et de régime*. 1977.
- [300] AFNOR, *V03-030 Produits agricoles et alimentaires - Extraction de la matière grasse en vue de sa caractérisation*. 1991.
- [301] P. Ghetti, « A rapid heating TGA method for evaluating the carbon residue of fuel oil », *Fuel*, vol. 73, n° 12, p. 1918-1921, **1994**.
- [302] AFNOR, *NF EN 14104 Produits dérivés des corps gras - Esters méthyliques d'acides gras (EMAG) - Détermination de l'indice d'acide*. 2003.
- [303] AFNOR, *NF EN 14111 Produits dérivés des corps gras - Esters méthyliques d'acides gras (EMAG) - Détermination de l'indice d'iode*. 2003.
- [304] J. Goupy, « Plans d'expériences », *Tech. Ing. Qual. Au Lab.*, **1997**.
- [305] J. Goupy, « Modélisation par les plans d'expériences », *Tech. Ing. Capteurs Méthodes Mes.*, **2000**.
- [306] J. Goupy, *Plans d'expérience: les mélanges*. Dunod/Industries et Technologie, 2001.
- [307] W. Tinsson, *Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [308] R. D. Sneec et D. W. Marquardt, « Screening Concepts and Designs for Experiments with Mixtures », *Technometrics*, vol. 18, n° 1, p. 19-29, **1976**.
- [309] M. Déniel, G. Haarlemmer, A. Roubaud, E. Weiss-Hortala, et J. Fages, « Batch vs continuous hydrothermal liquefaction of food processing residues », présenté à *24th European Biomass Conference*, Amsterdam, The Netherlands, 2016.
- [310] Y. Qu, X. Wei, et C. Zhong, « Experimental study on the direct liquefaction of *Cunninghamia lanceolata* in water », *Energy*, vol. 28, n° 7, p. 597-606, **2003**.
- [311] R. B. Madsen, P. S. Christensen, K. Houllberg, E. Lappa, A. J. Mørup, M. Klemmer, E. M. Olsen, M. M. Jensen, J. Becker, B. B. Iversen, et M. Glasius, « Analysis of organic gas phase compounds formed by hydrothermal liquefaction of Dried Distillers Grains with Solubles », *Bioresour. Technol.*, vol. 192, n° 0, p. 826-830, **2015**.
- [312] R. W. Thring, « Alkaline degradation of ALCELL® lignin », *Biomass Bioenergy*, vol. 7, n° 1-6, p. 125-130, **1994**.
- [313] J. E. Miller, L. R. Evans, J. E. Mudd, et K. A. Brown, « Batch microreactor studies of lignin depolymerization by bases. 2. Aqueous solvents », USA, SAND2002-1318, **2002**.
- [314] F. Salak Asghari et H. Yoshida, « Acid-Catalyzed Production of 5-Hydroxymethyl Furfural from d-Fructose in Subcritical Water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, n° 7, p. 2163-2173, **2006**.
- [315] A. Kruse, P. Maniam, et F. Spieler, « Influence of Proteins on the Hydrothermal Gasification and Liquefaction of Biomass. 2. Model Compounds », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, n° 1, p. 87-96, **2007**.
- [316] Y. Zhu, M. J. Bidy, S. B. Jones, D. C. Elliott, et A. J. Schmidt, « Techno-economic analysis of liquid fuel production from woody biomass via hydrothermal liquefaction (HTL) and upgrading », *Appl. Energy*, vol. 129, n° 0, p. 384-394, **2014**.
- [317] Z. Wang, S. Adhikari, P. Valdez, R. Shakya, et C. Laird, « Upgrading of hydrothermal liquefaction biocrude from algae grown in municipal wastewater », *Fuel Process. Technol.*, vol. 142, p. 147-156, **2016**.
- [318] N. Hashimoto, H. Nomura, M. Suzuki, T. Matsumoto, H. Nishida, et Y. Ozawa, « Evaporation characteristics of a palm methyl ester droplet at high ambient temperatures », *Fuel*, vol. 143, p. 202-210, **2015**.
- [319] A. García Barneto, J. A. Carmona, et A. Barrón, « Thermogravimetric Monitoring of Crude Oil and Its Cuts in an Oil Refinery », *Energy Fuels*, vol. 29, n° 4, p. 2250-2260, **2015**.

- [320] M. L. A. Gonçalves, D. A. Ribeiro, D. A. P. da Mota, A. M. R. F. Teixeira, et M. A. G. Teixeira, « Investigation of petroleum medium fractions and distillation residues from Brazilian crude oils by thermogravimetry », *Fuel*, vol. 85, n° 7–8, p. 1151-1155, **2006**.
- [321] A. Oasmaa, B. van de Beld, P. Saari, D. C. Elliott, et Y. Solantausta, « Norms, Standards, and Legislation for Fast Pyrolysis Bio-oils from Lignocellulosic Biomass », *Energy Fuels*, vol. 29, n° 4, p. 2471-2484, **2015**.
- [322] X. Cheng, M. D. Ooms, et D. Sinton, « Biomass-to-biocrude on a chip via hydrothermal liquefaction of algae », *Lab. Chip*, vol. 16, n° 2, p. 256-260, **2016**.
- [323] J. L. Faeth, J. M. Jarvis, A. M. McKenna, et P. E. Savage, « Characterization of Products from Fast and Isothermal Hydrothermal Liquefaction of Microalgae », *AIChE J.*, vol. 62, n° 3, p. 815-828, **2016**.
- [324] D. Stewart, R. Brennan, et G. J. Provant, « Characterization of blackcurrant stem lignin », *Phytochemistry*, vol. 37, n° 6, p. 1703-1706, **1994**.
- [325] H. Hilz, E. J. Bakx, H. A. Schols, et A. G. J. Voragen, « Cell wall polysaccharides in black currants and bilberries - Characterisation in berries, juice, and press cake », *Carbohydr. Polym.*, vol. 59, n° 4, p. 477-488, **2005**.
- [326] H. Hilz, L. E. de Jong, M. A. Kabel, H. A. Schols, et A. G. J. Voragen, « A comparison of liquid chromatography, capillary electrophoresis, and mass spectrometry methods to determine xyloglucan structures in black currants », *J. Chromatogr. A*, vol. 1133, n° 1–2, p. 275-286, **2006**.
- [327] L. F. Burroughs, « The free amino-acids of certain british fruits », *J. Sci. Food Agric.*, vol. 11, n° 1, p. 14-18, **1960**.
- [328] D. A. Cantero, A. Álvarez, M. D. Bermejo, et M. J. Cocero, « Transformation of glucose into added value compounds in a hydrothermal reaction media », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 98, p. 204-210, **2015**.
- [329] J. Barbier, « Relation Structure/Réactivité en conversion hydrothermale des macromolécules de lignocellulose », Université Bordeaux I, 2010.
- [330] J. An, L. Bagnell, T. Cablewski, C. R. Strauss, et R. W. Trainor, « Applications of High-Temperature Aqueous Media for Synthetic Organic Reactions », *J. Org. Chem.*, vol. 62, n° 8, p. 2505-2511, **1997**.
- [331] W. J. Catallo, T. F. Shupe, J. L. Comeaux, et T. Junk, « Transformation of glucose to volatile and semi-volatile products in hydrothermal (HT) systems », *Biomass Bioenergy*, vol. 34, n° 1, p. 1-13, **2010**.
- [332] N. Lee, D. I. Foustoukos, D. A. Sverjensky, G. D. Cody, et R. M. Hazen, « The effects of temperature, pH and redox state on the stability of glutamic acid in hydrothermal fluids », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 135, p. 66-86, **2014**.
- [333] N. Lee, D. I. Foustoukos, D. A. Sverjensky, R. M. Hazen, et G. D. Cody, « Hydrogen enhances the stability of glutamic acid in hydrothermal environments », *Chem. Geol.*, vol. 386, p. 184-189, **2014**.
- [334] D. Povoledo et J. R. Vallentyne, « Thermal reaction kinetics of the glutamic acid-pyrroglutamic acid system in water », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 28, n° 5, p. 731-734, **1964**.
- [335] P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, et D. Dubourdieu, *Traité d'oenologie - Tome 2 Chimie du vin. Stabilisation et traitements*. 2012.
- [336] H. P. Liao et W. B. Tuemmler, « Synthesis of 2-pyrrolidone », US3092638 A, **1963**.
- [337] M. M. Patil et S. S. Rajput, « Succinimides: Synthesis, reaction and biological activity », *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, vol. 6, n° 11, p. 8-14, **2014**.
- [338] F. Ohlbach, J. P. Melder, K. H. Ross, M. Rudloff, et J. Liebe, « Preparation of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) », US6348601 B2, **2002**.
- [339] Wahyudiono, M. Sasaki, et M. Goto, « Thermal decomposition of guaiacol in sub- and supercritical water and its kinetic analysis », *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, vol. 13, n° 1, p. 68-79, **2011**.
- [340] G. L. Huppert, B. C. Wu, S. H. Townsend, M. T. Klein, et S. C. Paspek, « Hydrolysis in supercritical water: identification and implications of a polar transition state », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 28, n° 2, p. 161-165, **1989**.

- [341] C. J. Martino et P. E. Savage, « Oxidation and Thermolysis of Methoxy-, Nitro-, and Hydroxy-Substituted Phenols in Supercritical Water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, n° 5, p. 1784-1791, **1999**.
- [342] L. Yang, W. Zhou, K. Seshan, et Y. Li, « Green and efficient synthesis route of catechol from guaiacol », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 368–369, p. 61-65, **2013**.
- [343] M. Snåre, I. Kubičková, P. Mäki-Arvela, D. Chichova, K. Eränen, et D. Y. Murzin, « Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons », *Fuel*, vol. 87, n° 6, p. 933-945, **5**.
- [344] K. R. Arturi, S. Kucheryavskiy, et E. G. Sjøgaard, « Performance of hydrothermal liquefaction (HTL) of biomass by multivariate data analysis », *Fuel Process. Technol.*, vol. 150, p. 94-103, **2016**.
- [345] X. Besse, « Conversion catalytique de composés modèles de biomasse en conditions hydrothermales », Université de Lyon 1, 2015.

Annexe B : Liste des figures

Figure 1. (a) Evolution de la consommation mondiale d'énergie (tep : tonne d'équivalent pétrole), du Produit Intérieur Brut mondial et de la population mondiale entre 1975 et 2035, et (b) répartition de la consommation finale d'énergie dans le monde en 2013 (d'après [2, 3]).....	9
Figure 2. Répartition des déchets agroalimentaires par secteur et par étape de la chaîne logistique [9].....	11
Figure 3. Répartition de la production de déchets non dangereux non minéraux en 2012 [10, 11].....	12
Figure 4. Nature et répartition des déchets des industries agroalimentaires par secteur en France en 2012 [10–12]	12
Figure 5. Récapitulatif des principaux procédés de valorisation énergétique de biomasse (d'après [15]).....	14
Figure 1-1. Structure de la cellulose	18
Figure 1-2. Principaux monosaccharides constitutifs des hémicelluloses	18
Figure 1-3. Monomères constitutifs de la lignine	19
Figure 1-4. Acides aminés constitutifs des protéines.....	20
Figure 1-5. Exemple de structure d'un triglycéride	21
Figure 1-6. Polysaccharides constitutifs de l'amidon.....	21
Figure 1-7. Exemples de structures des flavonoïdes contenus dans plusieurs aliments (d'après [23])	22
Figure 1-8. Composition des cendres de trois résidus agroalimentaires (d'après [28,29]).....	23
Figure 1-9. Modes de traitement des résidus agroalimentaires en France (d'après [30,31])	25
Figure 1-10. Evolution de la constante diélectrique de l'eau en comparaison de solvants organiques usuels et du produit ionique K_w de l'eau en fonction de la température ($P = 25$ MPa)	29
Figure 1-11. Procédés hydrothermaux dans le diagramme Pression-Température de l'eau	30
Figure 1-12. Procédures expérimentales de récupération des produits de liquéfaction hydrothermale	32
Figure 1-13. Dissolution de la cellulose dans l'eau entre 300 °C et 330 °C à 25 MPa [121,122]	38
Figure 1-14. Schéma réactionnel de la conversion hydrothermale du glucose [136].....	40

Figure 1-15. Schéma réactionnel de la conversion hydrothermale du xylose [137]	40
Figure 1-16. Exemples de schémas réactionnels de conversion hydrothermale de la lignine (a : Barbier <i>et al.</i> [145] ; b : Yong et Matsumura [151]).....	42
Figure 1-17. Mécanismes d'hydrolyse des triglycérides dans les conditions hydrothermales [198]	45
Figure 1-18. Représentation schématique de la conversion hydrothermale du glycérol (d'après [216])	47
Figure 1-19. Schéma réactionnel de la réaction de Maillard [224]	49
Figure 1-20. Schéma réactionnel de la conversion hydrothermale d'un mélange binaire de phénylalanine et d'oléate d'éthyle [228].....	50
Figure 1-21. Schémas de principe des procédés <i>BOM-PERC</i> et <i>LBL</i> pour la liquéfaction hydrothermale de copeaux de bois (d'après [256])	60
Figure 1-22. Schéma de principe et conditions opératoires du procédé HTU de Shell (d'après [259]).....	61
Figure 1-23. Schéma de principe et conditions opératoires du procédé <i>TDP</i> (d'après [263,264])	61
Figure 1-24. Schéma de principe et conditions opératoires du procédé TCC (d'après [253]).....	62
Figure 1-25. Schéma de principe et conditions opératoires du procédé <i>CatLiq</i> (d'après [267]).....	63
Figure 1-26. Schéma de principe et conditions opératoires du procédé <i>Hydrofaction</i> (d'après [269]).....	63
Figure 2-1. Echantillons des résidus agroalimentaires utilisés.....	72
Figure 2-2. Photo et schéma de principe du réacteur Parr	76
Figure 2-3. Photo et schéma de principe du réacteur Top Industrie	77
Figure 2-4. Procédure expérimentale de récupération des produits de liquéfaction hydrothermale en autoclaves batch.....	79
Figure 2-5. Ensemble des analyses réalisées sur les produits de liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires et de composés modèles	80
Figure 2-6. Programme de température pour l'analyse GC-MS de la composition moléculaire des bio-huiles et des phases aqueuses de liquéfaction hydrothermale	82
Figure 2-7. Gradient d'élution et chromatogramme de l'analyse par chromatographie ionique des acides organiques dans les phases aqueuses de liquéfaction hydrothermale	83

Figure 2-8. Chromatogramme de l'analyse par chromatographie ionique du sodium dans les phases aqueuses de liquéfaction hydrothermale.....	84
Figure 2-9. Gradient d'élution de l'analyse par HPLC-UV des composés de conversion hydrothermale de composés modèles dans les phases aqueuses de liquéfaction hydrothermale.....	85
Figure 2-10. Chromatogramme de l'analyse par HPLC-UV des composés de conversion hydrothermale des composés modèles dans les phases aqueuses de liquéfaction hydrothermale.....	86
Figure 2-11. Chromatogramme de l'analyse par HPLC-UV de l'acide linoléique.....	87
Figure 2-12. Programme de température pour l'analyse thermogravimétrique des bio-huiles de liquéfaction hydrothermale.....	92
Figure 2-13. Programme de température pour la mesure des taux de cendres des produits de liquéfaction hydrothermale.....	93
Figure 2-14. Représentations géométriques des plans d'expérience de mélange utilisés dans l'étude.....	102
Figure 3-1. Résumé de la réactivité de la biomasse dans les conditions de la liquéfaction hydrothermale.....	108
Figure 3-2. Evolution des rendements massiques et de la distribution du carbone dans les produits de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en fonction de la température opératoire (Temps de palier = 60 min, M.S. : matière sèche).....	109
Figure 3-3. Profil de température au cours d'un essai de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis (Température = 300 °C, Temps de palier = 60 min).....	110
Figure 3-4. Evolution des rendements massiques et de la distribution du carbone dans les produits de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en fonction du temps de palier (Température = 300 °C, M.S. : matière sèche).....	111
Figure 3-5. Evolution des rendements massiques et de la distribution du carbone dans les produits de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en fonction de la teneur en matière sèche du mélange (Température = 300 °C, Temps de palier = 60 min, M.S. : matière sèche).....	112
Figure 3-6. Evolution des rendements massiques et de la distribution du carbone dans les produits de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en fonction du rapport massique NaOH / Matière sèche et du pH initial du mélange (Température = 300 °C, Temps de palier = 60 min, M.S. : matière sèche).....	115
Figure 3-7. Comparaison des pH initiaux (pH_{in}) et finaux (pH_{out}) des phases aqueuses en fonction du rapport massique NaOH / Matière sèche.....	116

Figure 3-8. Images MEB (a) graine de cassis non convertie, (b) graine de cassis dans le char à $pH_{in} = 5,5$ (rapport massique NaOH/Matière sèche = 2 %), (c,d) graine de cassis dans le char à $pH_{in} = 12,8$ (rapport massique NaOH / Matière sèche = 9 %)	117
Figure 3-9. Résultats de l'analyse thermogravimétrique des bio-huiles produites par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en absence et présence de NaOH	120
Figure 3-10. Chromatogramme de l'analyse GC-MS de la bio-huile produite par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis (Température = 300 °C, Temps de palier = 60 min)	122
Figure 3-11. Principales familles de molécules identifiées par l'analyse GC-MS de la bio-huile.....	123
Figure 3-12. Comparaison de l'évaporation de la bio-huile produite par HTL de drêches de cassis avec l'évaporation de plusieurs coupes pétrolières analysées dans la littérature [318–320]	127
Figure 3-13. Evolution des rendements massiques et de la distribution du carbone dans les produits de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis au cours des essais de recyclage de la phase aqueuse (R_0 : Pas de recyclage, R_5 : Cinquième recyclage, M.S. : matière sèche).....	129
Figure 3-14. Evolution du rapport massique Bio-huile / Char au cours des essais de recyclage de la phase aqueuse (R_0 : Pas de recyclage, R_5 : Cinquième recyclage).....	129
Figure 3-15. Evolution de l'aspect du résidu organique brut au cours des essais de recyclage de la phase aqueuse (R_0 : Pas de recyclage, R_5 : Cinquième recyclage)	130
Figure 3-16. Evolution de la concentration en carbone organique total dans la phase aqueuse au cours des essais de recyclage (R_0 : Pas de recyclage, R_5 : Cinquième recyclage).....	131
Figure 3-17. Chromatogramme des analyses GC-MS des phases aqueuses produites au cours des essais de recyclage (R_0 : Pas de recyclage, R_5 : Cinquième recyclage)	132
Figure 3-18. Analyse thermogravimétrique (10 °C min^{-1}) des bio-huiles produites au cours des essais de recyclage de la phase aqueuse (R_0 : Pas de recyclage, R_5 : Cinquième recyclage)	134
Figure 3-19. Chromatogramme des analyses GC-MS des bio-huiles produites au cours des essais de recyclage de la phase aqueuse (R_0 : Pas de recyclage, R_5 : Cinquième recyclage)	135
Figure 3-20. Comparaison des fractions volatiles des bio-huiles analysées par GC-MS entre l'essai R_0 (pas de recyclage de la phase aqueuse) et l'essai R_5 (cinquième recyclage)	136
Figure 4-1. Monomères modèles sélectionnés pour représenter les fibres des drêches de cassis	143
Figure 4-2. Profil des acides aminés constitutifs des protéines des drêches de cassis	143
Figure 4-3. Profil des acides gras constitutifs des lipides des drêches de cassis	144

Figure 4-4. Rendements massiques des produits de conversion hydrothermale du glucose et du xylose en absence et en présence de NaOH (300 °C, 60 min)	146
Figure 4-5. Chromatogrammes de l'analyse GC-MS des phases aqueuses et des bio-huiles issues de la conversion hydrothermale de glucose et de xylose à 300 °C pendant 60 min en absence et en présence de NaOH.	147
Figure 4-6. Principales familles de produits de la conversion hydrothermale du glucose et du xylose en absence et en présence de NaOH	148
Figure 4-7. Schéma réactionnel de la conversion hydrothermale du glucose et du xylose à partir des observations expérimentales et de la littérature [76,132,136,137,329,331]	151
Figure 4-8. Rendements massiques des produits de conversion hydrothermale de l'acide glutamique en absence et en présence de NaOH (300 °C, 60 min)	152
Figure 4-9. Chromatogrammes de l'analyse GC-MS de la phase aqueuse issue de la conversion hydrothermale de l'acide glutamique en absence et en présence de NaOH (300 °C, 60 min)	153
Figure 4-10. Chromatogrammes de l'analyse par HPLC-UV de la phase aqueuse issue de la conversion hydrothermale de l'acide glutamique en absence et en présence de NaOH (300 °C, 60 min)	153
Figure 4-11. Chromatogrammes de l'analyse par chromatographie ionique de la phase aqueuse issue de la conversion hydrothermale de l'acide glutamique en absence et en présence de NaOH (300 °C, 60 min)	154
Figure 4-12. Schéma réactionnel de la conversion hydrothermale de l'acide glutamique (300 °C, 60 min) à partir des observations expérimentales et de la littérature [189,332–334,337,338]	156
Figure 4-13. Rendements des produits de conversion hydrothermale du guaiacol en absence et en présence de NaOH (300 °C, 60 min)	157
Figure 4-14. Chromatogrammes de l'analyse GC-MS des produits de conversion hydrothermale du guaiacol en absence et en présence de NaOH (300 °C, 60 min)	158
Figure 4-15. Chromatogrammes de l'analyse par HPLC-UV de la phase aqueuse issue de la conversion hydrothermale du guaiacol en absence et en présence de NaOH (300 °C, 60 min)	158
Figure 4-16. Schéma réactionnel de la conversion hydrothermale du guaiacol à partir des observations expérimentales et de la littérature [153,165,339]	160
Figure 4-17. Rendements massiques des produits de conversion hydrothermale de l'acide linoléique en absence et en présence de NaOH (300 °C, 60 min)	161
Figure 4-18. Chromatogrammes de l'analyse GC-MS de la bio-huile produite par liquéfaction hydrothermale de l'acide linoléique en absence de NaOH (300 °C, 60 min)	162

Figure 4-19. Chromatogrammes de l'analyse par HPLC-UV de la bio-huile produite par conversion hydrothermale de l'acide linoléique en absence de NaOH, et de la phase aqueuse produite par conversion hydrothermale de l'acide linoléique en présence de NaOH (300 °C, 60 min).....	162
Figure 4-20. Schéma réactionnel de la conversion hydrothermale de l'acide linoléique à partir des observations expérimentales et de la littérature [112,211,213,343].....	164
Figure 4-21. Comparaison entre les rendements expérimentaux et calculés par loi additive des produits de liquéfaction hydrothermale des monomères modèles (cas des mélanges binaires).....	166
Figure 4-22. Chromatogrammes de l'analyse GC-MS de la bio-huile produite par conversion hydrothermale d'un mélange binaire Glucose-Acide glutamique	167
Figure 4-23. Chromatogramme de l'analyse GC-MS de la bio-huile produite par conversion hydrothermale d'un mélange binaire Glucose-Guaiacol.....	168
Figure 4-24. Chromatogrammes de l'analyse GC-MS de la bio-huile produite par conversion hydrothermale d'un mélange binaire Glucose-Acide linoléique	169
Figure 4-25. Chromatogramme de l'analyse GC-MS de la bio-huile produite par conversion hydrothermale d'un mélange binaire Acide glutamique - Guaiacol et composés minoritaires d'interaction	170
Figure 4-26. Chromatogramme de l'analyse GC-MS de la bio-huile produite par conversion hydrothermale d'un mélange binaire Acide glutamique-Acide linoléique et composés d'interaction	171
Figure 4-27. Fragment caractéristique des amides à longue chaîne (m/z = 59).....	171
Figure 4-28. Schéma réactionnel simplifié des interactions observées lors de la conversion hydrothermale des mélanges binaires de monomères modèles	173
Figure 4-29. Comparaison entre les rendements expérimentaux et calculés par loi additive des produits de liquéfaction hydrothermale des monomères modèles (cas des mélanges ternaires).....	174
Figure 4-30. Chromatogrammes de l'analyse GC-MS des bio-huiles produites par conversion hydrothermale de mélanges binaires et ternaires des monomères modèles (300 °C, 60 min).....	175
Figure 4-31. Comparaison entre les rendements expérimentaux et calculés par loi additive des produits de liquéfaction hydrothermale des monomères modèles (cas des mélanges quaternaires).....	176
Figure 4-32. Comparaison des chromatogrammes de l'analyse GC-MS des phases aqueuses produites par conversion hydrothermale de drêches de cassis et de mélanges modèles (300 °C, 60 min).....	179
Figure 4-33. Principales familles de produits composant les phases aqueuses produites par conversion hydrothermale des drêches de cassis et des mélanges modèles (300 °C, 60 min)	180

Figure 4-34. Comparaison des chromatogrammes de l'analyse GC-MS des bio-huiles produites par conversion hydrothermale de drêches de cassis et de mélanges modèles (300 °C, 60 min)	181
Figure 4-35. Principales familles de produits composant les bio-huiles produites par conversion hydrothermale des drêches de cassis et des mélanges modèles (300 °C, 60 min).....	181
Figure 4-36. Schéma réactionnel de la conversion hydrothermale des composés modèles (300 °C, 60 min).....	184
Figure 5-1. Rendements massiques (% , hors cendres) et bilan sur le carbone pour la conversion hydrothermale des drêches de cassis et de deux mélanges modèles	186
Figure 5-2. Comparaison entre les rendements expérimentaux et calculés par loi additive des produits de liquéfaction hydrothermale des monomères modèles (a : mélanges binaires, b : mélanges ternaires, c : mélanges quaternaires)	189
Figure 5-3. Comparaison entre les rendements expérimentaux et calculés par loi additive des produits de liquéfaction hydrothermale des monomères et polymères modèles	193
Figure 5-4. Rendements expérimentaux des produits de liquéfaction hydrothermale des deux mélanges modèles tests et de quatre résidus agroalimentaires (daf : <i>dry ash free</i> = sec, hors cendres)	196
Figure 5-5. Comparaison entre les rendements expérimentaux et les rendements calculés par les corrélations dans le cas de deux mélanges modèles	197
Figure 5-6. Comparaison entre les rendements de bio-huile expérimentaux et les rendements calculés par les corrélations dans le cas de quatre résidus agroalimentaires	198
Figure 5-7. Comparaison entre les rendements de char expérimentaux et les rendements calculés par les corrélations dans le cas de quatre résidus agroalimentaires	199
Figure 5-8. Comparaison entre les rendements de gaz expérimentaux et les rendements calculés par les corrélations dans le cas de quatre résidus agroalimentaires	200
Figure 5-9. Comparaison entre les rendements de matière organique en phase aqueuse expérimentaux et les rendements calculés par les corrélations dans le cas de quatre résidus agroalimentaires	201
Figure 5-10. Comparaison entre les rendements calculés et les rendements expérimentaux de liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires	204
Figure 5-11. Comparaison des corrélations de calcul des rendements de bio-huile à partir de la composition initiale de la biomasse (ce travail, [51,56,59,60,72,105,232,233,240,241])	206
Figure 5-12. Evolution des rendements massiques (% daf) des produits de liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires en fonction de leur composition initiale (teneur en fibres cellulosiques-hémicellulosiques-sucres fixée à 0, 20, 40, 60 et 80 % de la matière organique initiale)	208

Figure 1. Spectres de masse des composés éluant à 28,53 et 29,12 min 268

Annexe C : Liste des tableaux

Tableau 1-1. Comparaison des propriétés des bio-huiles de liquéfaction hydrothermale et de pyrolyse avec les spécifications de combustibles fossiles classiques [17,45,48,75,90–96].....	34
Tableau 1-2. Résumé des études proposant des corrélations de calcul des rendements de liquéfaction hydrothermale en fonction de la composition initiale de la biomasse.....	52
Tableau 1-3. Résumé des travaux de liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires conduits en réacteurs batch à l'échelle du laboratoire.....	55
Tableau 1-4. Résumé des travaux de liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires conduits en réacteurs semi-continus et continus à l'échelle du laboratoire.....	58
Tableau 1-5. Conditions opératoires des procédés <i>BOM-PERC</i> et <i>LBL</i> [256,257].....	59
Tableau 2-1. Caractérisation des résidus agroalimentaires étudiés dans ce travail.....	73
Tableau 2-2. Méthodes de caractérisation de la composition moléculaire des drêches de cassis.....	74
Tableau 2-3. Caractéristiques des monomères modèles étudiés.....	75
Tableau 2-4. Caractéristiques des polymères modèles étudiés.....	75
Tableau 2-5. Ensemble des conditions opératoires utilisées pour les expériences de liquéfaction hydrothermale en autoclaves batch.....	78
Tableau 2-6. Temps de rétention et gammes d'étalonnage des acides organiques mesurés par chromatographie ionique.....	83
Tableau 2-7. Temps de rétention et gammes d'étalonnage des composés de conversion hydrothermale de composés modèles mesurés par HPLC-UV dans les phases aqueuses de liquéfaction hydrothermale.....	86
Tableau 2-8. Désignation des coupes pour l'évaluation de la volatilité des bio-huiles (d'après [98]).....	92
Tableau 2-9. Plan de mélange en réseaux et plan de mélange axial pour l'étude de la conversion hydrothermale de quatre monomères modèles.....	101
Tableau 2-10. Définition des variables utilisées pour la modélisation polynomiale des rendements de conversion hydrothermale des résidus agroalimentaires.....	102
Tableau 2-11. Matrices utilisées pour la modélisation polynomiale des rendements de conversion hydrothermale des résidus agroalimentaires.....	104

Tableau 3-1. Ensemble des conditions opératoires utilisées pour les expériences de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en autoclaves batch.....	107
Tableau 3-2. Proportion d'eau initiale se trouvant dans la phase vapeur à l'équilibre (cas d'un mélange binaire Eau-Azote à T = 300 °C et P = 9,7 MPa) et évolution de la concentration de matière sèche en phase liquide à l'équilibre	113
Tableau 3-3. Proportion du sodium initial récupéré en phase aqueuse (NaR _A) et taux de cendres des chars et bio-huiles produits par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en fonction du pH initial du mélange (température = 300 °C, temps de palier = 60 min)	119
Tableau 3-4. Evaluation de la volatilité des bio-huiles produites par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en absence et présence de NaOH (LVGO : <i>Light Vacuum Gas Oil</i> , HVGO : <i>Heavy Vacuum Gas Oil</i>)..	121
Tableau 3-5. Propriétés physico-chimiques des bio-huiles produites par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en absence et présence de NaOH (Température = 300 °C, Temps de palier = 60 min).....	124
Tableau 3-6. Comparaison entre les spécifications réglementaires de quelques carburants commerciaux et les propriétés de la bio-huile produite par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis en absence et en présence de NaOH (n.a. : non applicable).....	126
Tableau 3-7. Evaluation de la volatilité des bio-huiles produites au cours des essais de recyclage de la phase aqueuse, déterminée par analyse thermogravimétrique (R ₀ : Pas de recyclage, R ₅ : Cinquième recyclage ; LVGO : <i>Light Vacuum Gas Oil</i> , HVGO : <i>Heavy Vacuum Gas Oil</i>)	135
Tableau 4-1. Caractérisation des drêches de cassis (M.S. : matière sèche)	142
Tableau 4-2. Estimation de la composition des fibres des drêches de cassis à partir des résultats de l'analyse selon la norme NF V18-122 [296].....	142
Tableau 4-3. Résumé des monomères modèles sélectionnés pour représenter les drêches de cassis	144
Tableau 4-4. Plan de mélange en réseaux (Scheffe (4,2)) et plan de mélange axial pour l'étude de la conversion hydrothermale de quatre monomères modèles	145
Tableau 4-5. Sélectivités des produits de conversion hydrothermale de l'acide glutamique (300 °C, 60 min) ..	154
Tableau 4-6. Sélectivité molaire des produits de conversion hydrothermale du guaiacol (300 °C, 60 min).....	159
Tableau 4-7. Rendements massiques de conversion hydrothermale de mélanges binaires des monomères modèles (300 °C, 60 min)	165
Tableau 4-8. Rendements massiques de conversion hydrothermale de mélanges ternaires des monomères modèles (300 °C, 60 min)	174

Tableau 4-9. Rendements de conversion hydrothermale de mélanges quaternaires des monomères modèles (300 °C, 60 min)	176
Tableau 4-10. Composition des mélanges modèles des drêches de cassis (% daf, daf : <i>dry ash free</i> = sec, hors cendres)	178
Tableau 5-1. Composition des mélanges modèles des drêches de cassis (% daf, daf : <i>dry ash free</i> = sec, hors cendres)	186
Tableau 5-2. Rendements expérimentaux des produits de liquéfaction hydrothermale des monomères modèles (% de la masse initiale).....	188
Tableau 5-3. Résumé des coefficients calculés à partir des résultats de liquéfaction hydrothermale des monomères modèles.....	191
Tableau 5-4. Rendements expérimentaux des produits de liquéfaction hydrothermale des monomères et polymères (% de la masse initiale)	192
Tableau 5-5. Résumé des coefficients calculés à partir des résultats de liquéfaction hydrothermale des monomères et polymères modèles.....	194
Tableau 5-6. Composition des mélanges modèles et des résidus agroalimentaires utilisés pour valider les corrélations (daf : <i>dry ash free</i> = sec, hors cendres)	195
Tableau 5-7. Coefficients des corrélations prédictives choisies pour décrire les rendements massiques de liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires	203
Tableau 5-8. Résultats des tests de Fisher et <i>valeurs p</i> associées pour les corrélations sélectionnées, et <i>valeurs p</i> associées aux tests de Student pour l'évaluation de la significativité des coefficients.....	203
Tableau 1. Résumé des principaux paramètres d'influence de la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis	212
Tableau 2. Résumé des principales contributions des molécules de la biomasse à la formation des produits de liquéfaction hydrothermale.....	213

Annexe D : Liste des abréviations

5-HMF	5-(Hydroxyméthyl)furfural	HTU	Hydrothermal Upgrading
ACN	Acétonitrile	HVGO	Gazole lourd sous vide
ADF	Fibres insolubles dans les Détergents Acides	IC	Carbone Inorganique
ADL	Lignine insoluble dans l'acide sulfurique à 72%	IDH	Indice de Développement Humain
ANR	Agence Nationale de la Recherche	LBL	Lawrence Berkeley Laboratory
APR	Reformage en Phase Aqueuse	LDPE	Polyéthylène Basse Densité
ATG	Analyse Thermogravimétrique	LVGO	Gazole léger sous vide
BOM-PERC	Bureau Of Mines - Pittsburgh Energy Research Center	M.S. :	Matière sèche
CCR	Conradson Carbon Residue	MSA	Acide Méthylsulfonique
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives	MSE	Somme moyenne des carrés des résidus
COT	Carbone Organique Total	MSR	Somme moyenne des carrés des réponses calculés
CR	Carbon Recovery	NDF	Fibres insolubles dans les Détergents Neutres
daf	dry ash free (sec, hors cendres)	NDIR	Infrarouge Non Dipersif
DoS	Direct liquefaction of Organic Substances	OSS	Organiques Solubles dans le Solvant
DTG		PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur
ER	Energy Recovery	PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur
FAO	Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture	SCWG	Gazéification en Eau Supercritique
GC-MS	Chromatographie en Phase Gazeuse - Spectrométrie de Masse	SSE	Somme des carrés des résidus
HDN	Hydrodénitrogénéation	SSR	Somme des carrés des réponses calculés
HDO	Hydrodésoxygénation	SST	Somme des carrés des réponses mesurées
HDS	Hydrodésulfuration	STORS	Sludge-To-Oil Reactor System
HPIC	Chromatographie Ionique	TAN	Total Acid Number
HPLC-UV	Chromatographie Liquide Haute Performance - Détection par Ultraviolet	TC	Carbone Total
HTC	Carbonisation Hydrothermale	TCC	Thermochemical Conversion
HTL	Liquéfaction Hydrothermale	TDP	Thermal Depolymerization

Annexe E : Résumé des résultats expérimentaux

1. Liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis

	Essai	Rendements (% M.S.)								Bilan de masse (% m _{In})
		Y _{BO}	Écart-type Y _{BO}	Y _C	Écart-type Y _C	Y _G	Écart-type Y _G	Y _A (par différence)	Écart-type Y _A	
Influence de la température	290 °C	25,8	2,6	36,8	3,6	12,5	0,7	24,9	6,9	97,6
	300 °C	26,1	1,5	34,5	2,6	11,6	0,6	27,7	4,7	97,8
	310 °C	30,0	1,0	33,9	2,6	12,8	1,0	23,4	4,6	97,7
	335 °C	29,6	2,2	33,2	0,4	13,4	0,7	23,8	3,3	93,1
Influence du temps de palier	0 min	26,3	3,4	39,0	0,9	11,7	0,4	23,0	4,6	98,3
	10 min	26,9	3,4	34,9	1,1	11,3	0,7	26,9	5,1	98,1
	15 min	23,1	2,0	40,2	2,1	12,4	0,1	24,3	4,2	98,2
	30 min	26,0	1,5	35,4	2,5	12,3	0,0	26,3	4,1	98,2
	60 min	26,1	1,5	34,5	2,6	11,6	0,6	27,7	4,7	97,8
	240 min	26,3	0,5	34,9	0,0	11,3	0,0	27,5	0,5	97,9
Influence de la concentration en biomasse	5%	29,3	1,2	34,9	1,4	13,2	0,6	22,6	3,2	99,1
	14%	26,1	1,5	34,5	2,6	11,6	0,6	27,7	4,7	97,8
	29%	23,3	1,7	37,3	1,1	10,9	1,1	28,5	3,9	96,3

		Rendements (% M.S.)								
Essai		Y _{BO}	Écart-type Y _{BO}	Y _C	Écart-type Y _C	Y _G	Écart-type Y _G	Y _A (par différence)	Écart-type Y _A	Bilan de masse (% m _{fin})
Influence de l'ajout de NaOH	0% (pH _{in} = 3,1)	26,1	1,5	34,5	2,6	11,6	0,6	27,7	4,7	97,8
	2% (pH _{in} = 5,5)	30,9	3,6	26,5	2,6	12,2	0,3	30,4	6,5	97,8
	3% (pH _{in} = 7,4)	28,5	1,2	31,4	2,5	12,3	1,3	27,7	5,0	97,9
	5% (pH _{in} = 10,8)	26,2	1,7	31,5	1,7	12,0	0,7	30,3	4,0	97,9
	9% (pH _{in} = 12,8)	31,4	0,5	24,3	0,8	11,0	0,1	33,3	1,4	98,4
Influence du recyclage de la phase aqueuse	R ₀	26,2	1,9	34,9	1,0	10,7	0,1	28,3	2,9	98,1
	R ₁	28,4	1,3	33,8	0,6	11,1	0,5	26,7	2,5	98,0
	R ₂	27,4	1,0	32,4	2,6	11,4	0,3	28,8	4,0	97,4
	R ₃	29,1	1,4	32,6	1,2	11,2	0,5	27,2	3,1	98,0
	R ₄	30,7	1,6	32,7	0,4	10,7	0,0	25,9	2,0	97,9
	R ₅	29,7	1,2	31,5	0,6	11,2	0,1	27,6	1,9	98,2

	Distribution du carbone (% C _{in})									
	Essai	CR _{BO}	Écart-type CR _{BO}	CR _C	Écart-type CR _C	CR _G	Écart-type CR _G	CR _A	Écart-type CR _A	Bilan C (% C _{in})
Influence de la température	290 °C	34,0	0,4	48,4	4,0	6,9	0,4	14,8	0,1	104,2
	300 °C	38,8	2,7	45,9	3,2	6,4	0,4	11,9	1,9	103,0
	310 °C	42,6	1,5	46,7	4,2	7,1	0,5	14,5	0,4	110,9
	335 °C	41,9	2,5	43,4	3,7	7,4	0,4	12,1	0,4	104,9
Influence du temps de palier	0 min	38,3	5,1	50,5	1,8	6,4	0,2	17,0	0,8	112,2
	10 min	37,4	4,2	44,7	0,6	6,3	0,4	15,2	1,3	103,6
	15 min	31,8	1,9	47,5	1,8	6,8	0,1	15,2	0,8	101,3
	30 min	37,0	1,2	46,3	4,5	6,8	0,0	14,7	0,5	104,9
	60 min	38,8	2,7	45,9	3,2	6,4	0,4	11,9	1,9	103,0
	240 min	33,4	0,6	47,9	0,0	6,2	0,0	13,4	0,0	101,0
Influence de la concentration en biomasse	5%	34,6	0,1	47,0	1,9	7,4	0,4	19,8	0,5	108,8
	14%	38,8	2,7	45,9	3,2	6,4	0,4	11,9	1,9	103,0
	29%	25,5	0,2	49,0	1,3	6,0	0,6	10,2	1,1	90,8
Influence de l'ajout de NaOH	0% (pH _{in} = 3,1)	38,8	2,7	45,9	3,2	6,4	0,4	11,9	1,9	103,0
	2% (pH _{in} = 5,5)	42,0	1,5	34,6	4,7	6,8	0,2	16,0	0,9	99,4
	3% (pH _{in} = 7,4)	40,8	1,4	43,9	5,5	6,8	0,7	19,2	1,0	110,8
	5% (pH _{in} = 10,8)	38,1	3,6	40,6	4,3	6,6	0,4	20,7	1,4	106,0
	9% (pH _{in} = 12,8)	45,9	0,2	30,5	0,7	6,1	0,1	25,5	1,4	107,9

		Distribution du carbone (% C _{in})									
		Essai	CR _{BO}	Écart-type CR _{BO}	CR _C	Écart-type CR _C	CR _G	Écart-type CR _G	CR _A	Écart-type CR _A	Bilan C (% C _{in})
Influence du recyclage de la phase aqueuse	R ₀	37,8	4,0	46,5	1,0	5,9	0,1	13,8	0,3	104,1	
	R ₁	34,2	2,6	41,0	0,3	5,6	0,3	18,9	1,7	99,8	
	R ₂	35,0	1,5	37,0	3,4	5,5	0,1	25,1	1,1	102,6	
	R ₃	33,6	2,8	35,7	1,0	5,1	0,3	26,3	0,2	100,7	
	R ₄	36,5	1,9	35,4	0,6	4,8	0,0	33,6	0,6	110,3	
	R ₅	33,0	1,4	31,9	1,0	4,8	0,0	30,0	0,1	99,6	

2. Liquéfaction hydrothermale des composés modèles

		Rendements (% M.S.)								
Essai	Y _{BO}	Écart-type Y _{BO}	Y _C	Écart-type Y _C	Y _G	Écart-type Y _G	Y _A (par différence)	Écart-type Y _A	Bilan de masse (% m _{fin})	
Monomères modèles	Glucose	6,4	2,4	40,0	0,1	8,3	0,7	45,3	2,0	98,4
	Xylose	4,2	2,4	42,0	2,1	7,4	0,3	46,4	3,1	98,4
	Acide glutamique	0,0	0,0	0,0	0,0	4,9	0,4	95,1	0,4	99,9
	Guaiacol	71,1	11,3	0,0	0,0	0,0	0,0	28,9	11,2	99,3
	Acide linoléique	95,0	2,5	0,0	0,0	0,2	0,2	4,8	2,3	98,0
	Glucose - Acide glutamique	12,7	1,2	24,6	6,6	12,8	0,2	49,9	5,2	96,6
	Glucose - Guaiacol	27,3	0,0	35,4	0,0	3,8	0,0	33,6	0,0	96,8
	Glucose - Acide linoléique	62,7	0,0	9,9	0,0	3,8	0,0	23,6	0,0	98,5
	Acide glutamique - Guaiacol	21,4	0,0	0,0	0,0	1,3	0,0	77,3	0,0	99,6
	Acide glutamique - Acide linoléique	58,6	2,7	0,0	0,0	1,9	0,1	39,5	2,8	99,5
	Guaiacol - Acide linoléique	76,0	7,6	0,0	0,0	0,0	0,0	24,0	7,6	99,7

	Rendements (% M.S.)									
	Essai	Y _{BO}	Écart-type Y _{BO}	Y _C	Écart-type Y _C	Y _G	Écart-type Y _G	Y _A (par différence)	Écart-type Y _A	Bilan de masse (% m _{In})
Monomères modèles	Glucose- Acide glutamique- Guaiacol	29,0	2,0	10,2	0,0	8,2	0,0	52,6	2,0	97,6
	Glucose- Acide glutamique- Acide linoléique	43,5	1,8	13,5	0,0	8,7	0,0	34,3	1,8	98,2
	Glucose- Guaiacol- Acide linoléique	51,9	0,0	0,0	0,0	2,6	0,0	45,5	0,0	100,7
	Acide glutamique- Guaiacol- Acide linoléique	59,7	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	39,7	0,0	99,7
	Mélange quaternaire (25 % chaque)	44,8	3,8	7,9	0,0	7,1	0,0	40,2	3,8	98,1
	62,5% Glucose - 12,5 % autres	24,6	5,7	32,0	0,0	7,1	0,0	36,2	5,7	97,8
	62,5% Acide Glutamique - 12,5 % autres	25,8	0,0	4,1	0,0	7,6	0,0	62,5	0,0	98,1
	62,5% Guaiacol - 12,5 % autres	85,7	0,0	0,6	0,0	3,7	0,0	10,0	0,0	99,2
	62,5% Acide Linoléique - 12,5 % autres	70,2	0,0	0,9	0,0	0,5	0,0	28,5	0,0	96,8
	Glucose + 10 % NaOH	23,7	1,6	8,8	0,6	9,8	0,5	57,7	1,7	98,0
	Xylose + 10 % NaOH	22,3	0,4	7,5	0,3	10,9	0,4	59,3	1,0	97,9
	Acide Glutamique + 10 % NaOH	0,0	0,0	0,0	0,0	2,3	0,9	97,7	0,9	99,5
	Guaiacol + 10 % NaOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	99,8
	Acide Linoléique + 10 % NaOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	99,5

	Rendements (% M.S.)									
	Essai	Y _{BO}	Écart-type Y _{BO}	Y _C	Écart-type Y _C	Y _G	Écart-type Y _G	Y _A (par différence)	Écart-type Y _A	Bilan de masse (% m _m)
Monomères modèles + polymères	Cellulose	5,6	1,9	40,9	0,6	10,3	0,2	43,3	1,6	98,7
	Acide glutamique	0,0	0,0	0,0	0,0	4,9	0,4	95,1	0,4	99,9
	Lignine alkali	0,1	0,1	61,6	2,3	4,1	0,3	34,2	2,3	98,4
	Acide linoléique	95,0	2,5	0,0	0,0	0,2	0,2	4,8	2,3	98,0
	Cellulose-Acide glutamique	7,3	3,1	22,9	3,8	15,5	0,3	54,3	0,8	97,4
	Cellulose-Lignine	23,1	2,2	24,2	0,9	11,1	0,1	41,6	3,2	97,9
	Cellulose-Acide linoléique	61,6	1,6	10,2	1,3	4,5	0,2	23,7	1,8	98,9
	Acide glutamique-Lignine	5,7	1,8	31,3	0,2	8,6	0,1	54,4	1,8	98,4
	Acide glutamique-Acide linoléique	58,6	2,7	0,0	0,0	1,9	0,1	39,5	2,8	99,5
Lignine-Acide linoléique	40,2	2,8	38,9	3,3	2,4	0,3	18,5	6,1	97,6	
Mélanges modèles	Mélange 1	35,0	1,3	13,4	0,9	7,0	0,3	44,6	0,8	98,8
	Mélange 2	28,2	0,2	24,2	0,5	8,9	0,2	38,6	0,9	98,3

		Distribution du carbone (% C _{in})								
		CR _{BO}	Écart-type CR _{BO}	CR _C	Écart-type CR _C	CR _G	Écart-type CR _G	CR _A	Écart-type CR _A	Bilan C (% C _{in})
Monomères modèles	Glucose	9,2	3,8	73,2	1,3	5,9	0,4	13,3	1,2	101,6
	Xylose	7,0	4,1	79,5	4,8	5,4	0,2	7,5	5,8	99,5
	Acide glutamique	0,0	0,0	0,0	0,0	3,4	0,3	81,0	9,1	84,4
	Guaiacol	69,5	8,9	0,0	0,0	0,0	0,0	15,1	1,8	84,6
	Acide linoléique	92,3	5,9	0,0	0,0	0,1	0,1	0,5	0,1	92,9
	Glucose - Acide glutamique	22,7	3,1	44,3	11,2	8,7	0,1	29,8	3,1	105,5
	Glucose - Guaiacol	33,8	0,0	46,8	0,0	2,0	0,0	19,7	0,0	102,4
	Glucose - Acide linoléique	73,7	0,0	12,3	0,0	1,9	0,0	6,5	0,0	94,4
	Acide glutamique - Guaiacol	19,7	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	59,8	0,0	80,2
	Acide glutamique - Acide linoléique	74,4	1,4	0,0	0,0	0,9	0,0	31,9	0,3	107,2
	Guaiacol - Acide linoléique	75,2	8,3	0,0	0,0	0,0	0,0	14,3	0,8	89,5
	Glucose- Acide glutamique- Guaiacol	42,5	2,9	15,2	0,0	4,6	0,0	35,1	0,1	97,3
	Glucose- Acide glutamique- Acide linoléique	61,3	2,6	18,4	0,0	4,5	0,0	24,1	0,1	108,4
	Glucose- Guaiacol- Acide linoléique	59,7	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	11,1	0,0	71,9
	Acide glutamique- Guaiacol- Acide linoléique	69,2	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	46,1	0,0	115,5

		Distribution du carbone (% C _{in})								
Essai	CR _{BO}	Écart-type CR _{BO}	CR _C	Écart-type CR _C	CR _G	Écart-type CR _G	CR _A	Écart-type CR _A	Bilan C (% C _{in})	
Monomères modèles	Mélange quaternaire (25 % chaque)	58,3	4,9	11,0	0,0	3,4	0,0	31,6	0,2	104,3
	62,5% Glucose - 12,5 % autres	38,4	8,9	49,5	0,0	4,1	0,0	15,8	0,1	107,7
	62,5% Acide Glutamique - 12,5 % autres	39,0	0,0	0,0	0,0	4,3	0,0	48,2	0,0	91,4
	62,5% Guaiacol - 12,5 % autres	89,9	0,0	0,0	0,0	1,7	0,0	17,7	0,0	109,2
	62,5% Acide Linoléique - 12,5 % autres	78,7	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	7,9	0,0	86,8
	Glucose + 10 % NaOH	42,3	2,4	16,0	0,8	6,8	0,5	20,0	0,9	85,1
	Xylose + 10 % NaOH	39,5	1,3	14,3	0,1	7,9	0,0	31,3	0,1	82,1
	Acide Glutamique + 10 % NaOH	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	-	80,9	-	81,9
	Guaiacol + 10 % NaOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	54,1	-	54,1
	Acide Linoléique + 10 % NaOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	80,2	-	80,2
Monomères modèles + polymères	Cellulose	7,8	2,7	63,0	0,3	6,7	0,1	13,0	0,1	90,5
	Acide Glutamique	0,0	0,0	0,0	0,0	3,4	0,3	81,0	9,1	84,4
	Lignine alkali	0,2	0,2	72,0	5,9	2,4	0,2	15,8	0,5	90,4
	Acide linoléique	92,3	5,9	0,0	0,0	0,1	0,1	0,5	0,1	92,9
	Cellulose-Acide glutamique	10,5	4,0	37,0	5,9	10,0	0,2	25,4	4,6	82,9
	Cellulose-Lignine	29,2	2,0	33,0	0,2	6,6	0,0	34,1	5,1	102,8
	Cellulose-Acide linoléique	69,2	1,4	12,5	2,1	2,2	0,1	7,0	0,3	90,9
	Acide glutamique-Lignine	6,1	1,7	45,0	0,2	5,3	0,0	38,8	1,2	95,1
	Acide glutamique-Acide linoléique	74,4	1,4	0,0	0,0	0,9	0,0	31,9	0,3	107,2
Lignine-Acide linoléique	42,4	3,0	38,8	2,9	1,1	0,1	10,7	1,3	93,0	
Mélanges modèles	Mélange 1	45,2	1,9	18,2	1,1	3,5	0,1	33,8	1,7	100,7
	Mélange 2	41,0	1,0	34,2	0,7	4,9	0,1	10,5	0,5	90,6

3. Liquéfaction hydrothermale d'autres résidus agroalimentaires (300 °C, 60 min)

	Rendements (% daf)								Bilan de masse (% m_{in})
	Y_{BO}	Écart-type Y_{BO}	Y_C	Écart-type Y_C	Y_G	Écart-type Y_G	Y_A (par différence)	Écart-type Y_A	
Drêches de cassis	27,3	1,5	36,1	2,7	12,1	0,7	24,5	4,9	97,8
Akènes de framboise	24,5	2,3	40,9	1,3	9,1	0,1	26,7	2,3	98,3
Drêches de brasserie	14,0	0,4	32,8	3,0	11,1	0,7	45,2	4,1	98,3
Marc de raisin	19,2	0,0	43,7	0,0	10,5	0,7	31,6	0,7	98,3

	Distribution du carbone (% C_{in})								Bilan C (% C_{in})
	CR_{BO}	Écart-type CR_{BO}	CR_C	Écart-type CR_C	CR_G	Écart-type CR_G	CR_A	Écart-type CR_A	
Drêches de cassis	38,8	2,7	45,9	3,2	6,4	0,4	11,9	1,9	103,0
Akènes de framboise	32,0	3,0	54,6	1,8	4,6	0,1	16,0	0,5	107,1
Drêches de brasserie	20,0	0,5	50,4	4,8	6,3	0,4	16,5	0,2	93,1
Marc de raisin	24,4	0,7	55,3	0,9	5,3	0,3	10,7	0,4	95,8

Annexe F : Identification des produits de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis (chapitre 3 et chapitre 4)

Cette annexe répertorie les molécules identifiées dans les bio-huiles de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis, présentées dans les chapitres 3 et 4 du manuscrit.

1. Composition moléculaire de la bio-huile de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis (300 °C, 60 min)

Le tableau ci-dessous répertorie les 50 premiers pics de la bio-huile produite par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis à (300 °C, 60 min, 0% NaOH), en termes d'identification (nom et formule brute), de fiabilité de l'identification (Match / R Match) et d'aire relative de pic. Les composés regroupés dans la catégorie « Autres et non identifiés » sont des composés minoritaires dont le *Match* et/ou le *R Match* sont considérés comme trop faibles (en général, inférieur à 700). Dans le tableau ci-dessous, les molécules sont classées par familles de composés afin de faciliter l'identification des groupes majoritaires.

Résumé des 50 composés majoritaires analysés par GC-MS dans la bio-huile produite par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis (température = 300 °C, temps de palier = 60 min)

Famille de composés	Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
Hydrocarbures aromatiques	11,63	Toluène	C ₇ H ₈	914 / 916	0,6 %
	16,17	Éthylbenzène	C ₈ H ₁₀	774 / 853	0,5 %
	39,33	(1-méthyldécyl)-Benzène	C ₁₇ H ₂₈	726 / 740	0,4 %
Cétones cycliques	15,80	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	718 / 903	0,4 %
	20,69	2-méthyl-2-Cyclopentèn-1-one	C ₆ H ₈ O	940 / 945	1,3 %
	23,61	2,3-diméthyl-2-Cyclopentèn-1-one	C ₇ H ₁₀ O	892 / 892	0,5 %
	23,83	3-méthyl-2-Cyclopentèn-1-one	C ₆ H ₈ O	930 / 939	0,8 %
	24,24	3,4-diméthyl-2-Cyclopentèn-1-one	C ₇ H ₁₀ O	789 / 890	0,5 %
	25,44	2,3-diméthyl-2-Cyclopentèn-1-one	C ₇ H ₁₀ O	902 / 902	1,0 %
	27,96	2-Ethylidèncyclohexanone	C ₈ H ₁₂ O	731 / 824	0,6 %

(suite). Résumé des 50 composés majoritaires analysés par GC-MS dans la bio-huile produite par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis (température = 300 °C, temps de palier = 60 min)

Famille de composés	Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
Dérivés phénoliques	26,32	Phénol	C ₆ H ₆ O	961 / 967	2,9 %
	26,77	2-méthoxy-phénol	C ₇ H ₈ O ₂	896 / 901	1,0 %
	28,44	4-méthyl-phénol	C ₇ H ₈ O	872 / 922	1,2 %
	29,59	2,3-diméthyl-phénol	C ₈ H ₁₀ O	852 / 864	0,6 %
	30,51	4-éthyl-phénol	C ₈ H ₁₀ O	914 / 929	1,6 %
	31,32	4-éthyl-2-méthoxy-phénol	C ₉ H ₁₂ O ₂	841 / 854	1,1 %
	33,19	2-méthoxy-4-propyl-phénol	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	747 / 786	0,6 %
	26,97	3-éthyl-2,4-diméthyl-1H-pyrrole	C ₈ H ₁₃ N	789 / 858	0,5 %
	28,53	2-Amino-5,6-dihydro-4,4,6-triméthyl-4H-1,3-oxazine	C ₇ H ₁₄ N ₂ O	702 / 715 *	0,9 %
	28,82	2-éthyl-3,4,5-triméthyl-1H-pyrrole	C ₉ H ₁₅ N	764 / 838	0,6 %
Hétérocycles azotés	29,12	2-Pyrrolidinone, 1-[4-(1-pyrrolidiny)-2-butylyl]-	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	544 / 621 *	0,7 %
	31,37	3-Pyridinol	C ₅ H ₅ NO	858 / 923	1,1 %
	33,91	Indole	C ₈ H ₇ N	763 / 877	0,5 %
	37,70	2,3-diméthyl-1H-Indole	C ₁₀ H ₁₁ N	843 / 874	0,5 %

* Voir la discussion de la partie 2 de cette annexe

(suite). Résumé des 50 composés majoritaires analysés par GC-MS dans la bio-huile produite par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis (température = 300 °C, temps de palier = 60 min)

Famille de composés	Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
Acides gras	44,79	Acide hexadécanoïque	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	876 / 878	4,6 %
	50,86	Acide linoléique	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	874 / 892	27,2 %
Esters alkylés d'acides gras	41,85	Ester méthylique d'acide hexadécanoïque	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	839 / 879	0,5 %
	45,82	Ester méthylique de l'acide oléique	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	861 / 875	0,9 %
	45,96	Ester méthylique de l'acide linoléique	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	846 / 880	0,9 %
Amides d'acides gras	53,45	Hexadécanamide	C ₁₆ H ₃₃ NO	870 / 875	1,9 %
	59,80	(Z)-9-Octadécénamide	C ₁₈ H ₃₅ NO	872 / 885	3,1 %
	60,11	[R-(Z)]- 12-hydroxy-9-Octadécénamide	C ₁₈ H ₃₅ NO ₂	731 / 732	4,2 %
	60,45	Amide d'acide gras (caractérisé par l'ion de masse 59)	-	-	0,5 %
Autres dérivés d'acides gras	62,55	1-Heptatriacotanol	C ₃₇ H ₇₆ O	724 / 725	1,6 %
Cétones linéaires	4,819	Acétone	C ₃ H ₆ O	934 / 934	0,4 %

(suite). Résumé des 50 composés majoritaires analysés par GC-MS dans la bio-huile produite par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis (température = 300 °C, temps de palier = 60 min)

Famille de composés	Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
Autres et non identifiés	28,99	Non identifié			1,1 %
	30,45	2-éthyl-3,4,5-triméthyl-1H-Pyrrole	C ₉ H ₁₅ N	685 / 820	0,5 %
	32,16	2,4,6-triméthyl-phénol	C ₉ H ₁₂ O	583 / 858	0,6 %
	32,73	1-Tridécanol	C ₁₃ H ₂₈ O	768 / 903	0,4 %
	34,33	Non identifié			0,9 %
	34,39	Cyclo-(glycyl-L-leucyl)	C ₈ H ₁₄ N ₂ O ₂	664 / 734	0,9 %
	37,24	Acide 1-cyano-1-(2-méthylphényl)éthyl ester Ethaneperoxoïque	C ₁₂ H ₁₃ NO ₃	723 / 800	0,5 %
	40,32	1,2-Dihydro-3-(2-hydroxyéthyl)-2-oxoquinoline	C ₁₁ H ₁₁ NO ₂	603 / 616	0,4 %
	42,62	1-(2-phényléthyl)-pyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₃	695 / 824	0,8 %
	47,50	N-acétyl-arginine	C ₈ H ₁₆ N ₄ O ₃	582 / 676	0,5 %
	47,70	3,6-Diisopropylpiperazin-2,5-dione	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	592 / 726	0,7 %
	50,16	3,6-bis(2-méthylpropyl)-2,5-piperazinedione	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₂	534 / 653	0,8 %
	53,65	Dodecanal, O-méthylloxime	C ₁₃ H ₂₇ NO	682 / 683	0,9 %
	63,80	1-Heptatriacétanol	C ₃₇ H ₇₆ O	682 / 683	0,9 %
67,75	Cyclo-(L-leucyl-L-phénylalanyl)	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₂	520 / 800		

2. Composition moléculaire de la phase aqueuse de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis (300 °C, 60 min)

Le tableau ci-dessous répertorie les 50 premiers pics détectés par l'analyse GC-MS de la phase aqueuse produite par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis à (300 °C, 60 min, 0% NaOH). Les identifications (nom et formule brute), la fiabilité de l'identification (Match / R Match) et les aires relatives de pics y sont reportées. Les composés regroupés dans la catégorie « Autres et non identifiés » sont des composés minoritaires dont le *Match* et/ou le *R Match* sont considérés comme trop faibles (en général, inférieur à 700). Ici, les molécules sont classées par familles de composés afin de faciliter l'identification des groupes majoritaires.

Résumé des 50 composés majoritaires analysés par GC-MS dans la phase aqueuse produite par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis (température = 300 °C, temps de palier = 60 min)

Famille de composés	Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R.Match	Aire relative de pic (%)
Cétones cycliques	15,81	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	927 / 939	1,9 %
	17,60	2-méthyl-cyclopentanone	C ₆ H ₁₀ O	817 / 819	0,9 %
	18,18	3-méthyl-cyclopentanone	C ₆ H ₁₀ O	912 / 912	0,6 %
	18,63	2-Cyclopenten-1-one	C ₅ H ₆ O	896 / 896	0,6 %
	20,70	Méthyl-2-cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	931 / 931	5,0 %
	23,62	2,3 diméthyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	891 / 891	0,8 %
	23,83	3-méthyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	919 / 920	3,7 %
	24,24	3,4 diméthyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	816 / 819	0,7 %
	25,44	2,3diméthyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	862 / 862	2,0 %
	27,03	3-éthyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	831 / 838	0,5 %
	30,37	2-Aétonylcyclopentanone	C ₈ H ₁₂ O ₂	784 / 784	0,5 %
	34,09	6-méthyl-3(1-méthyléthyl)-2-Cyclohexen-1-one	C ₁₀ H ₁₆ O	776 / 776	0,9 %
	Dérivés phénoliques	26,33	Phénol	C ₆ H ₆ O	955 / 955
26,78		2-methoxy-phénol	C ₇ H ₈ O ₂	884 / 885	1,3 %
35,87		Hydroquinone	C ₆ H ₆ O ₂	884 / 887	2,1 %
36,74		2-méthyl-1,4-Benzènediol	C ₇ H ₈ O ₂	874 / 881	1,6 %

(suite) Résumé des 50 composés majoritaires analysés par GC-MS dans la phase aqueuse produite par liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis (température = 300 °C, temps de palier = 60 min)

Famille de composés	Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R-Match	Aire relative de pic (%)
Hétérocycles azotés	12,85	Pyridine	C ₅ H ₅ N	828 / 871	0,7 %
	16,15	Méthyl-pyrazine	C ₅ H ₆ N ₂	911 / 911	1,2 %
	19,49	2,5diméthyl-pyrazine	C ₆ H ₈ N ₂	796 / 822	1,2 %
	28,54	2-Amino-5,6-dihydro-4,4,6-triméthyl-4H-1,3-oxazine	C ₇ H ₁₄ N ₂ O	705 / 708	6,8 %
	28,69	1-méthyl-2,5-pyrrolidinedione	C ₅ H ₇ NO ₂	812 / 817	0,6 %
	28,76	2-Pyrrolidinone	C ₄ H ₇ NO	870 / 873	0,8 %
	29,38	1-éthyl-2,5-pyrrolidinedione	C ₆ H ₉ NO ₂	753 / 819	0,7 %
	29,12	4,4'-(1-méthyl-1,2-ethanediy)bis-, (S)-2,6-Piperazinedione	C ₁₁ H ₁₆ N ₄ O ₄	650 / 662	3,5 %
	30,56	3,4-Méthylpropylsuccinimide	C ₈ H ₁₃ NO ₂	769 / 782	0,6 %
	31,23	1,2,4-Triazine-3,5(2H,4H)-dione	C ₃ H ₃ N ₃ O ₂	771 / 785	0,5 %
	31,39	3-Pyridinol	C ₅ H ₅ NO	926 / 943	11,3 %
	31,94	6-méthyl-3-Pyridinol	C ₆ H ₇ NO	929 / 936	2,6 %
	34,69	N-[2-Hydroxyéthyl]succinimide	C ₆ H ₉ NO ₃	734 / 742	0,4 %
	50,43	Hexahydro-3-(2-méthylpropyl)-Pyrrolo[1,2- <i>a</i>]pyrazine-1,4-dione	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₂	740 / 742	0,5 %
50,59	Hexahydro-3-(2-méthylpropyl)-Pyrrolo[1,2- <i>a</i>]pyrazine-1,4-dione	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₂	794 / 794	0,6 %	
Cétones linéaires	4,81	Acétone	C ₃ H ₆ O	946 / 959	6,4 %

(suite) Résumé des 50 composés majoritaires analysés par GC-MS dans la phase aqueuse produite par lixiviation hydrothermale des drêches de cassis (température = 300 °C, temps de palier = 60 min)

Famille de composés	Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
Acides organiques	15,22	Acide propanoïque	C ₃ H ₆ O ₂	896 / 896	1,9 %
	17,50	Acide 2-méthyl-propanoïque	C ₄ H ₈ O ₂	916 / 916	1,4 %
	18,82	Acide butanoïque	C ₄ H ₈ O ₂	832 / 832	0,7 %
	19,16	Acide 2-méthyl-2-propenoïque	C ₄ H ₆ O ₂	954 / 955	1,6 %
	20,62	Acide 3-méthyl-butanoïque	C ₅ H ₁₀ O ₂	855 / 864	1,0 %
	20,79	Acide 2-méthyl-butanoïque	C ₅ H ₁₀ O ₂	848 / 872	1,1 %
	23,75	Acide 3-méthyl-pentanoïque	C ₆ H ₁₂ O ₂	876 / 877	0,5 %
	4,11	Méthanethiol	CH ₄ S	692 / 769	0,7 %
	4,21	Méthanol	CH ₄ O	973 / 973	2,2 %
	23,97	Butyrolactone	C ₄ H ₆ O ₂	803 / 872	1,8 %
Autres et non identifiés	21,25	1-(2-furanyl)-éthanone	C ₆ H ₆ O ₂	871 / 882	0,7 %
	27,24	1-(2-méthyl-1-cyclopentèn-1-yl)-éthanone	C ₈ H ₁₂ O	500 / 579	0,6 %
	28,99	Non identifié			0,6 %
	31,15	4-amino-6-(éthylamino)-1,3,5-Triazin-2(1H)-one	C ₅ H ₉ N ₅ O	602 / 685	0,6 %
	32,17	N-(3-butényl)-dipropylamine	C ₁₀ H ₂₁ N	671 / 727	1,0 %
	34,33	3-éthyl-1,3-diméthyl-2,5-pyrrolidinedione	C ₈ H ₁₃ NO ₂	526 / 712	0,5 %
	34,39	Oxalic acid, monomorpholide hexyl ester	C ₁₂ H ₂₁ NO ₄	645 / 745	0,7 %
	46,31	3,6-Diisopropylpiperazin-2,5-dione	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	689 / 721	0,5 %

La majorité des composés sont identifiés avec une bonne fiabilité, en particulier concernant les composés majoritaires. Deux exceptions peuvent cependant être remarquées : il s'agit des composés éluant à 28,53 min et 29,12 min, issus de la catégorie des hétérocycles azotés. Malgré que ces composés soient respectivement deuxième et septième en termes d'aires relatives de pics, leurs identifications sont relativement peu fiables

(*Match* et *R Match* proches ou inférieurs à 700). Ces composés ont tout de même été identifiés comme des hétérocycles azotés, à partir de leurs spectres de masse respectifs présentés ci-dessous.

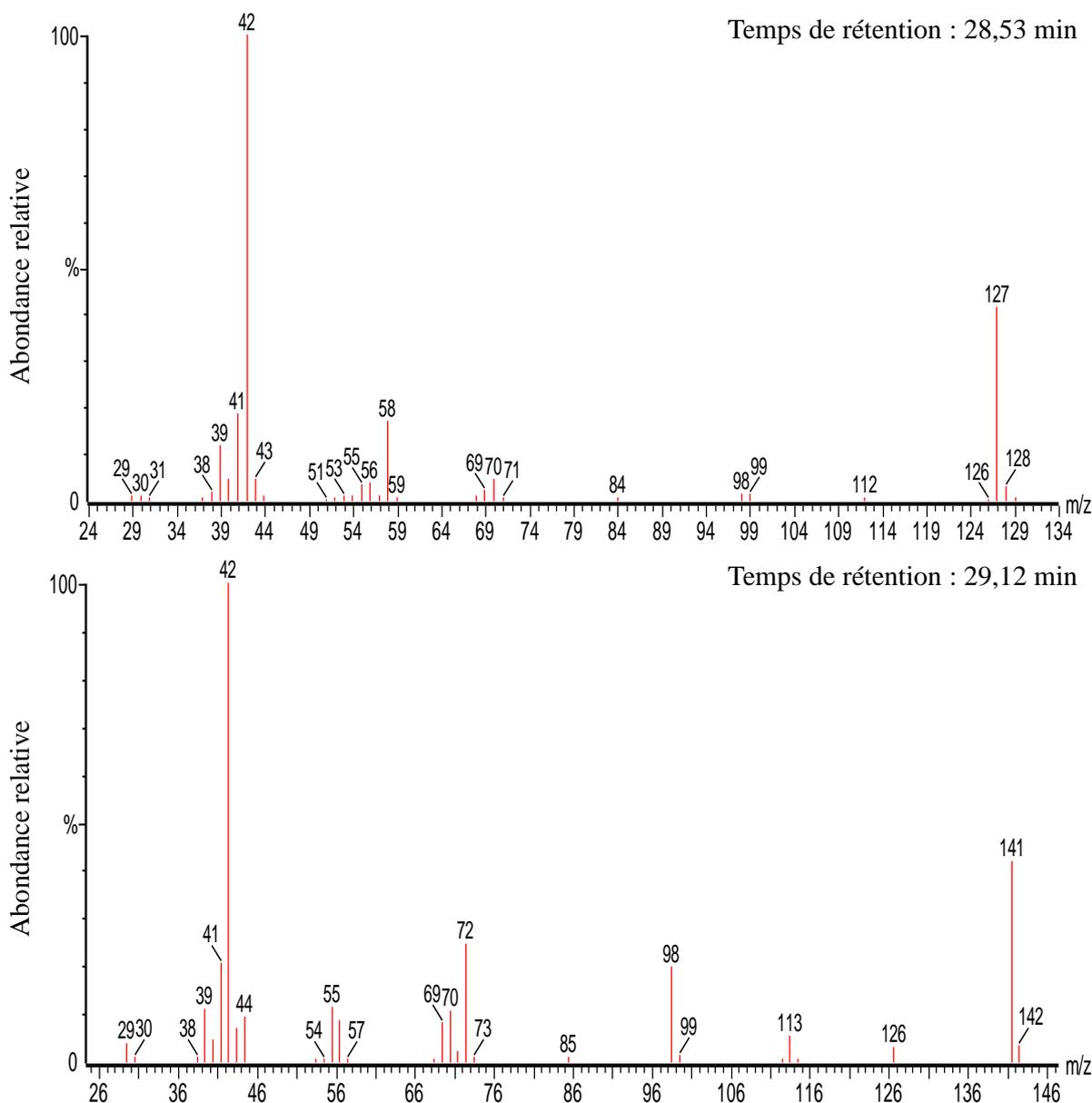


Figure 1. Spectres de masse des composés éluant à 28,53 et 29,12 min

Les spectres de masse ci-dessus permettent d'identifier les fragments dominants pour chaque composé. Ainsi, le fragment 42 est le fragment majoritaire pour les deux composés. Ce fragment est en général identifié comme correspondant à l'ion $C_3H_6^+$, mais il peut aussi correspondre à l'ion $C_2H_4N^+$ pour les molécules azotées. Le tableau suivant présente les formules brutes potentielles construites à partir de ces deux fragments (C_3H_6 et C_2H_4N) et des ions les plus abondants. La liste de ces formules brutes permet d'observer qu'il y a une plus grande probabilité que les deux composés aient une formule brute avec au moins un atome d'azote. Ces deux composés ont donc été catégorisés comme hétérocycles azotés.

Inventaire des formules brutes potentielles pour les composés éluant à 28,53 et 29,12 min

Temps de rétention = 28,53 min								
Masse du fragment	42	58	70	84	99	112	127	
Formule brute	C₂H₄N	C ₂ H ₄ NO C ₂ H ₆ N ₂ C ₃ H ₈ N	C ₃ H ₄ NO C ₃ H ₆ N ₂ C ₄ H ₈ N	C ₃ H ₄ N ₂ O C ₄ H ₆ NO C ₄ H ₈ N ₂ C ₅ H ₁₀ N	C ₃ H ₅ N ₃ O C ₃ H ₇ N C ₄ H ₇ N ₂ O C ₄ H ₉ N ₃ C ₅ H ₉ NO C ₅ H ₁₁ N ₂ C ₆ H ₁₃ N	C ₄ H ₆ N ₃ O C ₄ H ₈ N ₄ C ₅ H ₈ N ₂ O C ₅ H ₁₀ N ₃ C ₆ H ₁₀ NO C ₆ H ₁₂ N ₂ C ₇ H ₁₄ N	C ₄ H ₇ N ₄ O C ₄ H ₉ N ₅ C ₅ H ₉ N ₃ O C ₅ H ₁₁ N ₄ C ₆ H ₁₁ N ₂ O C ₆ H ₁₃ N ₃ C ₇ H ₁₃ NO C ₇ H ₁₅ N ₂ C ₈ H ₁₇ N	
Formule brute	C₃H₆	C ₃ H ₆ O C ₃ H ₈ N C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₆ O C ₅ H ₁₀ C ₄ H ₈ N	C ₄ H ₆ NO C ₄ H ₈ N ₂ C ₅ H ₈ O C ₅ H ₁₀ N C ₆ H ₁₂	C ₄ H ₇ N ₂ O C ₄ H ₉ N ₃ C ₅ H ₉ NO C ₅ H ₁₁ N ₂ C ₆ H ₁₁ O C ₆ H ₁₃ N C ₇ H ₁₅	C ₅ H ₈ N ₂ O C ₅ H ₁₀ N ₃ C ₆ H ₁₀ NO C ₆ H ₁₂ N ₂ C ₇ H ₁₂ O C ₇ H ₁₄ N C ₈ H ₁₆	C ₅ H ₉ N ₃ O C ₅ H ₁₁ N ₄ C ₆ H ₁₁ N ₂ O C ₆ H ₁₃ N ₃ C ₇ H ₁₃ NO C ₇ H ₁₅ N ₂ C ₈ H ₁₅ O C ₈ H ₁₇ N C ₉ H ₁₉	
Temps de rétention = 29,12 min								
Masse du fragment	42	55	72	85	98	113	126	141
Formule brute	C₂H₄N	C ₃ H ₅ O	C ₃ H ₆ NO C ₃ H ₈ N ₂ C ₄ H ₁₀ O	C ₄ H ₇ NO C ₄ H ₉ N ₂ C ₅ H ₁₁ N	C ₅ H ₈ NO C ₅ H ₁₀ N ₂ C ₆ H ₁₂ N	C ₅ H ₉ N ₂ O C ₅ H ₁₁ N ₃ C ₆ H ₁₁ NO C ₆ H ₁₃ N ₂ C ₇ H ₁₅ N	C ₇ H ₁₂ NO C ₇ H ₁₄ N ₂ C ₈ H ₁₆ N C ₆ H ₁₀ N ₂ O C ₆ H ₁₂ N ₃	C ₈ H ₁₅ NO C ₈ H ₁₇ N ₂ C ₉ H ₁₉ N C ₇ H ₁₃ N ₂ O C ₇ H ₁₅ N ₃ C ₆ H ₁₁ N ₃ O C ₆ H ₁₃ N ₄
Formule brute	C₃H₆	C ₄ H ₇	C ₄ H ₈ O C ₄ H ₁₀ N C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₉ O C ₅ H ₁₁ N C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₀ O C ₆ H ₁₂ N C ₇ H ₁₄	C ₆ H ₁₁ NO C ₆ H ₁₃ N ₂ C ₇ H ₁₃ O C ₇ H ₁₅ N C ₈ H ₁₇	C ₇ H ₁₂ NO C ₇ H ₁₄ N ₂ C ₈ H ₁₄ O C ₈ H ₁₆ N C ₉ H ₁₈	C ₇ H ₁₃ N ₂ O C ₇ H ₁₅ N ₃ C ₈ H ₁₅ NO C ₈ H ₁₇ N ₂ C ₉ H ₁₇ O C ₉ H ₁₉ N C ₁₀ H ₂₁

3. Essais de recyclage de la phase aqueuse : composition moléculaire des phases aqueuses de liquéfaction hydrothermale

Le tableau ci-dessous présente les résultats de l'analyse GC-MS des phases aqueuses produites par les essais de recyclage de la phase aqueuse pour la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis. Comme évoqué dans le manuscrit, les analyses pour ces essais ont pâti de la pollution de l'injecteur de l'appareillage de GC-MS, ce qui se traduit par une perte de sensibilité et une moindre fiabilité des identifications. Compte tenu du bruit de fond plus important dans ce cas, la détection d'un pic a été considérée lorsque son aire était au moins supérieure à 1 % de l'aire du pic majoritaire : en-dessous de ce seuil, les éventuels pics viennent se confondre avec le bruit de fond. Les composés référencés ci-dessous sont les 25 composés majoritaires détectés dans le chromatogramme de l'essai R₅ : ils représentent plus de 90 % de l'aire totale des pics détectés.

Evolution de la composition moléculaire des phases aqueuses analysées par GC-MS pour les essais de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis avec recyclage de la phase aqueuse (N.D. : non détecté)

Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)					
				R ₀	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
4,3	Méthanol	CH ₄ O	973 / 973	5,3 %	4,1 %	3,4 %	3,7 %	2,5 %	4,1 %
10,7	Acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	853 / 853	3,4 %	7,0 %	6,7 %	6,7 %	4,6 %	4,7 %
12,3	Pyrazine	C ₄ H ₄ N ₂	805 / 817	N.D.	0,3 %	0,4 %	0,5 %	0,4 %	0,7 %
13,0	Pyridine	C ₅ H ₅ N	718 / 722	N.D.	0,6 %	0,5 %	0,7 %	0,5 %	0,7 %
15,7	Acide propanoïque	C ₃ H ₆ O ₂	868 / 868	N.D.	0,7 %	1,8 %	2,3 %	3,6 %	3,4 %
16,1	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	850 / 850	2,4 %	2,6 %	2,3 %	2,2 %	1,7 %	2,2 %
16,4	Méthyl-pyrazine	C ₅ H ₆ N ₂	836 / 836	1,7 %	3,7 %	4,2 %	4,6 %	4,2 %	5,4 %
19,8	2,6-diméthyl-pyrazine	C ₆ H ₈ N ₂	833 / 834	1,4 %	3,5 %	4,1 %	4,4 %	4,3 %	5,2 %
21,0	2-méthyl-2-cyclopentèn-1-one	C ₆ H ₈ O	801 / 802	7,0 %	6,0 %	5,0 %	4,5 %	3,9 %	3,9 %
24,2	3-méthyl-2-cyclopentèn-1-one	C ₆ H ₈ O	791 / 791	2,9 %	2,8 %	2,8 %	2,4 %	2,5 %	2,3 %
24,3	Butyrolactone	C ₄ H ₆ O ₂	790 / 790	3,6 %	2,8 %	2,9 %	2,8 %	3,0 %	3,0 %
25,8	2,3-diméthyl-2-cyclopentèn-1-one	C ₇ H ₁₀ O	693 / 693	0,9 %	1,1 %	1,1 %	1,0 %	1,1 %	1,0 %

(suite). Evolution de la composition moléculaire des phases aqueuses analysées par GC-MS pour les essais de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis avec recyclage de la phase aqueuse (N.D. : non détecté)

Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)					
				R ₀	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
26,8	Phénol	C ₆ H ₆ O	787 / 787	7,4 %	3,9 %	3,3 %	2,7 %	2,6 %	2,2 %
28,9	1-méthyl-4-nitro-1H-Imidazole	C ₄ H ₅ N ₃ O ₂	646 / 689 *	12,4 %	14,1 %	14,5 %	15,2 %	14,5 %	15,3 %
29,1	1-méthyl-2,5-Pyrrolidinedione	C ₅ H ₇ NO ₂	844 / 844	N.D.	2,1 %	2,2 %	2,5 %	2,1 %	2,6 %
29,2	2-Pyrrolidinone	C ₄ H ₇ NO	750 / 750	N.D.	1,9 %	2,2 %	2,5 %	2,5 %	2,7 %
29,5	2,6-Diméthyl-3,5-dioxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazine	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂	604 / 716 *	6,2 %	7,9 %	8,4 %	8,8 %	8,8 %	8,9 %
29,8	1-éthyl-2,5-pyrrolidinedione	C ₆ H ₉ NO ₂	767 / 767	N.D.	0,8 %	1,0 %	1,2 %	1,4 %	1,2 %
31,5	3,6-diméthyl-tetrahydro-2H-Pyran-2-one	C ₇ H ₁₂ O ₂	577 / 818	N.D.	0,9 %	1,1 %	1,1 %	1,3 %	1,2 %
31,7	dihydro-2H-Pyran-2,6(3H)-dione	C ₅ H ₆ O ₃	707 / 854	N.D.	1,0 %	1,2 %	1,3 %	1,6 %	1,4 %
31,9	3-Pyridinol	C ₅ H ₅ NO	872 / 873	29,1 %	20,9 %	17,8 %	16,7 %	17,7 %	15,6 %
32,4	5-méthyl-2(1H)-Pyridinone	C ₆ H ₇ NO	764 / 770	6,2 %	3,2 %	2,3 %	2,0 %	2,4 %	1,6 %
32,6	4,5-diméthyl-1,3-Dioxol-2-one	C ₅ H ₆ O ₃	514 / 648	0,9 %	1,3 %	1,5 %	1,6 %	2,3 %	1,7 %
36,4	Hydroquinone	C ₆ H ₆ O ₂	727 / 727	N.D.	0,7 %	0,8 %	0,5 %	0,7 %	0,7 %

* Voir la discussion de la partie 2 de cette annexe

4. Essais de recyclage de la phase aqueuse : composition moléculaire des bio-huiles

Le tableau ci-dessous présente les résultats de l'analyse GC-MS des bio-huiles produites par les essais de recyclage de la phase aqueuse pour la liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis. Comme évoqué dans le manuscrit, les analyses pour ces essais ont pâti de la pollution de l'injecteur de l'appareillage de GC-MS, ce qui se traduit par une perte de sensibilité et une moindre fiabilité des identifications. Compte tenu du bruit de fond plus important dans ce cas, la détection d'un pic a été considérée lorsque son aire était au moins supérieure à 1 % de l'aire du pic majoritaire : en-dessous de ce seuil, les éventuels pics viennent se confondre avec le bruit de fond. Les composés référencés ci-dessous sont les composés majoritaires détectés dans le chromatogramme de l'essai R₅.

Evolution de la composition moléculaire des bio-huiles analysées par GC-MS pour les essais de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis avec recyclage de la phase aqueuse (N.D. : non détecté)

Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)					
				R ₀	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
16,4	Pyrazine, methyl-	C ₅ H ₆ N ₂	786 / 786	0,4 %	0,8 %	1,2 %	1,1 %	1,4 %	1,4 %
19,8	Pyrazine, 2,5-dimethyl-	C ₆ H ₈ N ₂	818 / 818	0,6 %	1,7 %	2,0 %	2,4 %	2,7 %	2,8 %
21,0	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C ₆ H ₈ O	738 / 738	1,8 %	2,5 %	2,0 %	1,8 %	1,8 %	1,9 %
25,8	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C ₇ H ₁₀ O	705 / 705	0,7 %	1,1 %	1,0 %	0,9 %	1,0 %	1,1 %
26,8	Phenol	C ₆ H ₆ O	830 / 830	3,5 %	5,0 %	4,0 %	3,6 %	3,3 %	4,0 %
27,2	Phenol, 2-methoxy-	C ₇ H ₈ O ₂	767 / 767	1,6 %	2,0 %	1,3 %	1,0 %	0,9 %	1,0 %
28,9	2-Amino-5,6-dihydro-4,4,6-trimethyl-4H-1,3-oxazine	C ₇ H ₁₄ N ₂ O	485 / 609	1,9 %	2,6 %	2,9 %	2,4 %	2,7 %	3,1 %
29,5	2,6-Piperazinedione, 4,4'-(1-methyl-1,2-ethanediy)bis-, (S)-	C ₁₁ H ₁₆ N ₄ O ₄	476 / 602	0,6 %	1,8 %	2,1 %	2,1 %	2,4 %	2,5 %
31,0	Phenol, 4-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	802 / 807	1,6 %	1,5 %	1,4 %	1,2 %	1,2 %	1,3 %
31,8	4-Pyridinol	C ₅ H ₅ NO	865 / 878	4,7 %	5,2 %	4,6 %	3,7 %	4,3 %	4,7 %
32,6	3-Pyrazolidinone, 1,4-dimethyl	C ₅ H ₁₀ N ₂ O	649 / 675	0,4 %	1,3 %	1,6 %	1,6 %	1,7 %	1,9 %
34,7	Non identifié			1,4 %	3,0 %	3,2 %	3,2 %	3,4 %	3,8 %
34,8	Oxalic acid, monomorpholide, octyl ester	C ₁₄ H ₂₅ NO ₄	665 / 720	1,3 %	2,8 %	3,0 %	3,2 %	3,2 %	4,0 %
35,1	N-[2-Hydroxyethyl]succinimide	C ₆ H ₉ NO ₃	698 / 698	0,4 %	0,9 %	1,1 %	1,1 %	1,1 %	1,2 %
42,3	Nonanoic acid, methyl ester	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	700 / 707	0,8 %	0,9 %	0,9 %	1,1 %	0,9 %	1,2 %

(suite). Evolution de la composition moléculaire des phases aqueuses analysées par GC-MS pour les essais de liquéfaction hydrothermale des drêches de cassis avec recyclage de la phase aqueuse (N.D. : non détecté)

Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)					
				R ₀	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
43,1	Phenylethyl methacrylate	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	732 / 796	1,2 %	2,4 %	2,3 %	2,4 %	2,5 %	2,8 %
46,5	1,1,2-Tridecadiene	C ₁₃ H ₂₄	726 / 750	1,4 %	1,1 %	1,2 %	1,5 %	1,4 %	1,5 %
46,6	2-Tetradecyne	C ₁₄ H ₂₆	796 / 796	2,6 %	2,5 %	2,5 %	3,0 %	3,2 %	3,8 %
49,9	1,1,1-Dodecadiene	C ₁₂ H ₂₂	723 / 723	5,4 %	0,4 %	0,6 %	0,8 %	0,8 %	1,4 %
54,1	Dodecanamide	C ₁₂ H ₂₂ NO	824 / 824	4,5 %	5,5 %	4,6 %	5,1 %	4,7 %	4,5 %
60,7	8-Methyl-6-nonenamide	C ₁₀ H ₁₉ NO	734 / 734	7,8 %	10,6 %	8,7 %	10,8 %	9,1 %	7,6 %
61,1	9,12-Octadecadien-1-ol, (Z,Z)-	C ₁₈ H ₃₄ O	731 / 737	16,0 %	18,5 %	15,1 %	17,1 %	15,0 %	15,0 %
61,4	13-Tetradecene-11-yn-1-ol	C ₁₄ H ₂₄ O	751 / 751	2,4 %	1,9 %	1,5 %	1,4 %	1,7 %	1,6 %
61,8	13-Tetradecene-11-yn-1-ol	C ₁₄ H ₂₄ O	749 / 749	1,5 %	0,8 %	0,6 %	0,8 %	0,7 %	1,0 %
62,3	N,N-Dimethyldodecanamide	C ₁₄ H ₂₉ NO	572 / 595	1,7 %	1,2 %	1,6 %	1,5 %	1,3 %	0,9 %

Annexe G : Identification des composés de liquéfaction hydrothermale des composés modèles (chapitre 4)

Cette annexe répertorie les principales identifications des produits de liquéfaction hydrothermale des composés modèles, présentés au chapitre 4. Seuls les chromatogrammes dont les identifications sont évoquées dans le manuscrit sont présentés ici, dans l'ordre décroissant des aires relatives de pics.

1. Cas des monomères modèles individuels

1.1. Monosaccharides : glucose et xylose

1.1.1. Glucose, sans NaOH

Glucose, Phase aqueuse sans NaOH				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
29,4	Acide lévulinique	C ₅ H ₈ O ₃	942 / 942	47,9
35,9	Hydroquinone	C ₆ H ₆ O ₂	896 / 898	6,9
22,9	2,5-Hexanedione	C ₆ H ₁₀ O ₂	947 / 947	5,8
4,8	Acétone	C ₃ H ₆ O	946 / 956	4,4
18,6	2-Cyclopenten-1-one	C ₅ H ₆ O	946 / 946	3,8
25,5	3-methyl-1,2-Cyclopentanedione	C ₆ H ₈ O ₂	822 / 824	3,8
23,9	3-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	928 / 929	2,6
25,5	3,6-Heptanedione	C ₇ H ₁₂ O ₂	868 / 868	2,3
21,3	1-(2-furanyl)-Ethanone	C ₆ H ₆ O ₂	907 / 907	2,1
15,3	Acide propanoïque	C ₃ H ₆ O ₂	912 / 912	1,9
20,8	2-Butanone	C ₄ H ₈ O	873 / 917	1,9
20,7	2-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	942 / 942	1,8

Glucose, Phase aqueuse sans NaOH (suite)				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
26,3	Phénol	C ₆ H ₆ O	837 / 863	1,6
15,8	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	893 / 896	1,3
24,9	Tetrahydro-2,5-dimethyl-, trans-furane	C ₆ H ₁₂ O	900 / 929	1,3
37,8	1-(3-hydroxyphenyl)-Ethanone	C ₈ H ₈ O ₂	871 / 872	1,0
35,4	2,5-Dimethyl-2-(2-tetrahydrofuryl)-tetrahydrofuran	C ₁₀ H ₁₈ O	739 / 863	1,0
18,7	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	880 / 880	1,0
36,7	2-methyl-1,4-Benzenediol	C ₇ H ₈ O ₂	874 / 875	0,9
34,1	Acide 3,4,4-trimethyl-5-oxo-, (Z)-2-hexénoïque	C ₉ H ₁₄ O ₃	799 / 799	0,9
4,1	Acétaldéhyde	C ₂ H ₄ O	749 / 884	0,9
41,3	Hexahydro-6a-(2-propynyl)-, cis-1,6-Pentalenedione	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	564 / 565	0,4
36,6	2-Methyl-5-hydroxybenzofuran	C ₉ H ₈ O ₂	780 / 785	0,4
30,4	3,4-dihydro-6-methyl-2H-Pyran	C ₆ H ₁₀ O	738 / 740	0,4

Glucose, Bio-huile sans NaOH				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
29,3	Acide lévulinique	C ₅ H ₈ O ₃	942 / 942	37,8
22,9	2,5-Hexanedione	C ₆ H ₁₀ O ₂	947 / 947	5,6
4,8	Acétone	C ₃ H ₆ O	946 / 956	5,5
35,9	Hydroquinone	C ₆ H ₆ O ₂	896 / 898	4,6
18,6	2-Cyclopenten-1-one	C ₅ H ₆ O	946 / 946	4,2
25,5	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	C ₆ H ₈ O ₂	822 / 824	4,2
23,9	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C ₆ H ₈ O	928 / 929	3,3
21,3	1-(2-furanyl)-Ethanone	C ₆ H ₆ O ₂	907 / 907	2,9
43,9	3,5,7-trihydroxy-2H-1-Benzopyran-2-one	C ₉ H ₆ O ₅	622 / 674	2,5
20,7	2-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	942 / 942	2,5
25,5	3,6-Heptanedione	C ₇ H ₁₂ O ₂	868 / 868	2,3
36,6	2-Methyl-5-hydroxybenzofuran	C ₉ H ₈ O ₂	781 / 852	2,0
18,7	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	880 / 880	1,8
37,8	1-(3-hydroxyphenyl)-Ethanone	C ₈ H ₈ O ₂	871 / 872	1,7

Glucose, Bio-huile sans NaOH (suite)				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
26,3	Phénol	C ₆ H ₆ O	837 / 863	1,6
20,8	2-Butanone	C ₄ H ₈ O	829 / 902	1,4
28,7	4,7-dimethyl-Benzofuran	C ₁₀ H ₁₀ O	760 / 761	1,4
15,8	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	893 / 896	1,1
35,4	2,5-Dimethyl-2-(2-tetrahydrofuryl)-tetrahydrofuran	C ₁₀ H ₁₈ O	739 / 863	1,1
24,9	Dihydro-5-methyl-2(3H)-Furanone	C ₅ H ₈ O ₂	864 / 864	1,1
4,5	Furane	C ₄ H ₄ O	888 / 888	1,0
34,1	Acide 3,4,4-trimethyl-5-oxo-, (Z)-2-hexénoïque	C ₉ H ₁₄ O ₃	751 / 751	1,0
35,1	7-Methylindan-1-one	C ₁₀ H ₁₀ O	820 / 823	0,9
38,7	2-(2-furanylméthyl)-5-méthyl-furane	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	591 / 664	0,8
32,1	2,3-dihydro-1H-Inden-1-one	C ₉ H ₈ O	862 / 862	0,8

1.1.2. Glucose, avec NaOH

Glucose, Phase aqueuse avec NaOH				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
21,0	2-méthyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	830 / 830	17,4
24,2	3-méthyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	753 / 753	11,4
25,8	2,3-diméthyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	741 / 741	11,1
37,2	3,5-Dihydroxytoluène	C ₇ H ₈ O ₂	736 / 736	10,5
16,1	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	792 / 792	7,8
17,9	2-hydroxy-2-Cyclopenten-1-one	C ₅ H ₆ O ₂	800 / 811	4,0
26,8	Phénol	C ₆ H ₆ O	788 / 788	3,7
18,9	2-Cyclopenten-1-one	C ₅ H ₆ O	777 / 777	3,6
24,6	4,4-Diméthyl-2-cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	782 / 782	3,2
36,4	Hydroquinone	C ₆ H ₆ O ₂	775 / 775	3,0
24,0	2,3-diméthyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	694 / 694	2,8
29,0	4-méthyl-Phénol	C ₇ H ₈ O	808 / 808	2,8
11,0	Acide acétique	CH ₃ COOH	801 / 803	2,1
24,3	Butyrolactone	C ₄ H ₆ O ₂	696 / 696	2,1

Glucose, Phase aqueuse avec NaOH (suite)				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
38,6	4-ethyl-1,3-Benzenediol	C ₈ H ₁₀ O ₂	757 / 757	2,1
18,5	3-methyl-Cyclopentanone	C ₆ H ₁₀ O	813 / 813	1,7
4,2	Acétaldéhyde	C ₂ H ₄ O	809 / 809	1,7
21,7	1-(1-methylethyl)-Cyclopentène	C ₈ H ₁₄	667 / 667	1,4
25,3	Tetrahydro-2,5-dimethyl-, trans-furane	C ₆ H ₁₂ O	691 / 691	1,3
38,3	4'-hydroxy-acétophénone	C ₈ H ₈ O ₂	829 / 829	0,9
27,4	2-propyl-furane	C ₇ H ₁₀ O	739 / 739	0,9

Glucose, Bio-huile avec NaOH				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
25,8	2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	880 / 880	8,5
21,0	2-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	863 / 863	6,7
28,3	2,3,4,5-tetramethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₉ H ₁₄ O	620 / 641	5,1
23,9	2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	839 / 839	4,2
24,2	3-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	804 / 804	4,1
27,1	3,4,5-trimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₈ H ₁₂ O	722 / 728	3,4
26,0	2,3,4-trimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₈ H ₁₂ O	711 / 711	2,6
27,4	3-ethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	749 / 755	2,6
28,9	4-methyl-Phenol	C ₇ H ₈ O	758 / 758	2,4
30,0	3,4-dimethyl-Phenol	C ₈ H ₁₀ O	764 / 764	2,4
24,6	3,4-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	738 / 738	2,2
28,0	4-methyl-Phenol	C ₇ H ₈ O	779 / 790	2,0
17,9	2-methyl-Cyclopentanone	C ₆ H ₁₀ O	801 / 802	1,8
27,6	5-Ethyl-2-furaldehyde	C ₇ H ₈ O ₂	796 / 796	1,7
21,7	3,4-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	724 / 724	1,6
27,3	trans,cis-1,8-Dimethylspiro[4.5]decane	C ₁₂ H ₂₂	698 / 711	1,6
37,1	2-Methyl-5-hydroxybenzofuran	C ₉ H ₈ O ₂	582 / 681	1,6
29,6	2-(2-propenyl)-Cyclohexanone	C ₉ H ₁₄ O	603 / 603	1,5
37,2	3,5-Dihydroxytoluene	C ₇ H ₈ O ₂	747 / 749	1,5

Glucose, Bio-huile avec NaOH (suite)				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
30,9	2-ethyl-Phenol,	C ₈ H ₁₀ O	702 / 719	1,4
26,8	Phénol	C ₆ H ₆ O	781 / 781	1,4
16,1	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	868 / 868	1,3
27,2	2,4-dimethyl-furane	C ₆ H ₈ O	803 / 822	1,3
11,0	Acide acétique	CH ₃ COOH	801 / 803	1,3
29,9	1-(2-furanyl)-1-Butanone	C ₈ H ₁₀ O ₂	752 / 774	1,2
30,9	3-ethyl-Phenol	C ₈ H ₁₀ O	734 / 734	1,2
31,6	3,4-dimethyl-Phenol	C ₈ H ₁₀ O	831 / 831	1,2
30,5	3,4-dimethyl-4-Hexen-2-one	C ₈ H ₁₄ O	717 / 736	1,2
35,6	Non identifié (composé aromatique)			1,1
24,6	3-Furaldehyde	C ₅ H ₄ O ₂	737 / 744	1,1
28,9	4-methyl-Phenol	C ₇ H ₈ O	768 / 768	1,0
25,7	4,4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	719 / 719	1,0
18,5	3-methyl-Cyclopentanone	C ₆ H ₁₀ O	789 / 790	0,9
26,5	2-Ethylidenecyclohexanone	C ₈ H ₁₂ O	648 / 649	0,9
28,6	2,4-dimethyl-Furane	C ₆ H ₈ O	675 / 771	0,9
38,2	2,5-dimethyl-1,4-Benzenedicarboxaldehyde	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	675 / 675	0,9
31,7	4,4a,5,6-tetrahydro-4,7-dimethyl-Cyclopenta[c]pyran-1,3-dione	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	770 / 785	0,9
38,3	1-(3-hydroxyphenyl)-Ethanone	C ₈ H ₈ O ₂	766 / 768	0,8
22,6	3-Ethylcyclopentanone	C ₇ H ₁₂ O	769 / 770	0,8
39,0	Methyl 3-phenyl-but-2-enoate	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	442 / 727	0,8
21,6	Non identifié			0,8
24,3	3,4,5-trimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₈ H ₁₂ O	714 / 730	0,8
32,5	2,3-dihydro-1H-Inden-1-one	C ₉ H ₈ O	767 / 768	0,7
29,8	4-ethyl-Phenol	C ₈ H ₁₀ O	758 / 773	0,7
39,3	4-ethyl-2-methoxy-Phenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	775 / 794	0,7
22,1	1-(1-methylethyl)-Cyclopentene	C ₈ H ₁₄	656 / 656	0,7
39,5	4-Hydroxy-2-methylacetophenone	C ₉ H ₁₀ O ₂	728 / 774	0,6
38,6	4-ethyl-1,3-Benzenediol	C ₈ H ₁₀ O ₂	800 / 801	0,6

Glucose, Bio-huile avec NaOH (suite)				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
32,2	Cyclohexanecarboxylic acid, ethenyl ester	C ₉ H ₁₆ O ₂	714 / 726	0,6
35,7	1-(4-ethylphenyl)-Ethanone	C ₁₀ H ₁₂ O	677 / 677	0,6

1.1.3. Xylose, sans NaOH

Xylose, Phase aqueuse sans NaOH				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
18,7	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	958 / 960	36,0%
29,3	Acide lévulinique	C ₅ H ₈ O ₃	927 / 927	16,0%
22,9	2,5-Hexanedione	C ₆ H ₁₀ O ₂	937 / 937	7,2%
41,7	3,4,8,8a-tetrahydro-8a-methyl-1,6(2H,7H)-Naphthalenedione	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	720 / 721	7,0%
18,6	2-Cyclopenten-1-one	C ₅ H ₆ O	846 / 846	3,2%
37,9	1-(3-hydroxyphenyl)-Ethanone	C ₈ H ₈ O ₂	866 / 867	3,1%
15,3	Acide propanoïque	C ₃ H ₆ O ₂	903 / 904	2,5%
20,8	2-Butanone	C ₄ H ₈ O	882 / 925	2,2%
36,3	3-hydroxy-Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O ₂	876 / 878	2,1%
43,9	3,5,7-trihydroxy-2H-1-Benzopyran-2-one	C ₉ H ₆ O ₅	623 / 654	1,7%
4,1	Acétaldéhyde	C ₂ H ₄ O	940 / 969	1,6%
15,8	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	882 / 883	1,3%
25,5	3,6-Heptanedione	C ₇ H ₁₂ O ₂	854 / 865	1,2%
29,6	Anhydride succinique	C ₄ H ₄ O ₃	876 / 899	1,0%
23,8	3-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	817 / 818	0,9%
10,5	Acide acétique	CH ₃ COOH	801 / 803	0,9%
26,3	Phénol	C ₆ H ₆ O	859 / 859	0,9%
21,2	1-(2-furanyl)-Ethanone	C ₆ H ₆ O ₂	843 / 843	0,8%
35,9	Hydroquinone	C ₆ H ₆ O ₂	871 / 878	0,8%
32,2	4-(1-methylethyl)-2-Cyclohexen-1-one	C ₉ H ₁₄ O	671 / 679	0,8%
25,5	2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	662 / 703	0,8%
36,7	2-methyl-1,4-Benzenediol	C ₇ H ₈ O ₂	881 / 881	0,7%

Xylose, Phase aqueuse sans NaOH (suite)				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
32,7	1-(2-furanyl)-1-Pentanone	C ₉ H ₁₂ O ₂	625 / 631	0,7%
38,9	Hexyl-benzène,	C ₁₂ H ₁₈	740 / 741	0,6%
20,7	2-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	788 / 788	0,6%

Xylose, Bio-huile sans NaOH				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
18,7	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	958 / 960	42,8
41,7	3,4,8,8a-tetrahydro-8a-methyl-1,6(2H,7H)-Naphthalenedione	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	705 / 713	8,3
43,9	3,5,7-trihydroxy-2H-1-Benzopyran-2-one	C ₉ H ₆ O ₅	722 / 755	8,0
4,5	Furane	C ₄ H ₄ O	926 / 928	7,5
10,5	Acide acétique	CH ₃ COOH	801 / 803	5,6
29,3	Acide lévulinique	C ₅ H ₈ O ₃	929 / 929	4,2
22,9	2,5-Hexanedione	C ₆ H ₁₀ O ₂	897 / 897	3,0
37,8	1-(3-hydroxyphenyl)-Ethanone	C ₈ H ₈ O ₂	914 / 915	2,8
36,2	3-hydroxy-Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O ₂	898 / 906	2,0
22,6	Benzofurane	C ₈ H ₆ O	895 / 907	1,9
25,9	2-methyl-Benzofurane	C ₉ H ₈ O	851 / 851	1,0
21,2	1-(2-furanyl)-Ethanone	C ₆ H ₆ O ₂	843 / 843	0,9
25,8	Cinnamaldéhyde	C ₉ H ₈ O	824 / 824	0,8
26,3	Phénol	C ₆ H ₆ O	859 / 859	0,8
34,8	2,2'-Bifurane	C ₈ H ₆ O ₂	858 / 904	0,8
20,8	2-Butanone	C ₄ H ₈ O	874 / 888	0,7
33,1	4,7-dimethyl-Benzofurane	C ₁₀ H ₁₀ O	600 / 613	0,7
32,1	2,3-dihydro-1H-Inden-1-one	C ₉ H ₈ O	828 / 830	0,7
28,5	4-methyl-Phenol	C ₇ H ₈ O	760 / 785	0,6
15,5	Acide propanoïque	C ₃ H ₆ O ₂	810 / 810	0,6
15,8	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	827 / 827	0,6
23,9	3-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	809 / 809	0,6

Xylose, Bio-huile sans NaOH (suite)				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
25,5	3,6-Heptanedione	C ₇ H ₁₂ O ₂	854 / 865	0,6
35,4	1-(2-benzofuranyl)-Ethanone	C ₁₀ H ₈ O ₂	699 / 701	0,6
38,9	Hexyl-benzène	C ₁₂ H ₁₈	708 / 709	0,5

1.1.4. Xylose, avec NaOH

Xylose, Phase aqueuse avec NaOH				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
20,7	2-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	935 / 936	9,8
36,7	2-methyl-1,4-Benzenediol	C ₇ H ₈ O ₂	881 / 881	8,3
25,4	2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	872 / 872	6,7
23,8	3-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	933 / 934	6,7
15,8	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	916 / 916	4,3
26,3	Phénol	C ₆ H ₆ O	882 / 894	4,1
24,0	Butyrolactone	C ₄ H ₆ O ₂	915 / 930	3,2
15,3	Acide propanoïque	C ₃ H ₆ O ₂	899 / 899	3,0
17,6	2-methyl-Cyclopentanone	C ₆ H ₁₀ O	921 / 922	2,6
24,2	3,4-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	898 / 898	2,5
35,9	Hydroquinone	C ₆ H ₆ O ₂	871 / 878	2,3
27,6	2-methyl-Phenol	C ₇ H ₈ O	869 / 893	2,3
23,6	2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	893 / 893	2,2
18,6	2-Cyclopenten-1-one	C ₅ H ₆ O	932 / 933	1,9
27,0	3-ethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	831 / 853	1,8
38,1	4-ethyl-1,3-Benzenediol	C ₈ H ₁₀ O ₂	838 / 841	1,8
37,9	1-(3-hydroxyphenyl)-Ethanone	C ₈ H ₈ O ₂	871 / 875	1,7
28,5	4-methyl-Phenol	C ₇ H ₈ O	891 / 893	1,7
37,3	2,5-dimethyl-1,4-Benzenediol	C ₈ H ₁₀ O ₂	772 / 778	1,3
21,4	3,4-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	865 / 867	1,3
28,0	2-Ethylidenecyclohexanone	C ₈ H ₁₂ O	730 / 789	1,2
18,2	3-methyl-Cyclopentanone	C ₆ H ₁₀ O	814 / 814	1,2

Xylose, Phase aqueuse avec NaOH (suite)				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
26,7	2,3,4-trimethyl-2-Cyclopenten-1-on	C ₈ H ₁₂ O	849 / 849	1,1
38,3	2,5-dimethyl-1,4-Benzenediol	C ₈ H ₁₀ O ₂	753 / 756	1,1
25,4	3,4-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	832 / 833	1,1
30,1	1-cyclohexyl-Ethanone	C ₈ H ₁₄ O	728 / 732	1,0
37,6	2,5-Dimethylhydroquinone	C ₈ H ₁₀ O ₂	748 / 758	1,0
21,3	1-(2-furanyl)-Ethanone	C ₆ H ₆ O ₂	863 / 863	1,0
25,7	1-(2-furanyl)-1-Butanone	C ₈ H ₁₀ O ₂	716 / 749	1,0
28,4	p-crésol	C ₇ H ₈ O	891 / 891	0,9
18,7	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	861 / 905	0,9
38,5	4-ethyl-2-methoxy-Phenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	775 / 794	0,7
24,9	Dihydro-5-methyl-2(3H)-Furanone	C ₅ H ₈ O ₂	854 / 861	0,7
20,1	Cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ O	899 / 903	0,7
38,9	4-ethyl-2-methoxy-Phenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	750 / 751	0,6
27,2	5-Ethyl-2-furaldehyde	C ₇ H ₈ O ₂	692 / 693	0,6
32,2	3-Hydroxy-2-methylbenzaldehyde	C ₈ H ₈ O ₂	722 / 748	0,6
39,2	1-(3-hydroxyphenyl)-Ethanone	C ₈ H ₈ O ₂	709 / 755	0,6
29,6	3,4-dimethyl-Phenol	C ₈ H ₁₀ O	764 / 765	0,5
34,1	6-methyl-3-(1-methylethyl)-2-Cyclohexen-1-one	C ₁₀ H ₁₆ O	667 / 687	0,5
26,9	2,4-dimethyl-Furane	C ₆ H ₈ O	697 / 759	0,5
21,9	3,4-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	715 / 717	0,5
30,4	3,4-dihydro-6-methyl-2H-Pyran	C ₆ H ₁₀ O	800 / 818	0,4
27,0	2,3,4-trimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₈ H ₁₂ O	666 / 667	0,4
39,0	4-Hydroxy-2-methylacetophenone	C ₉ H ₁₀ O ₂	772 / 787	0,4
22,3	3-Ethylcyclopentanone	C ₇ H ₁₂ O	804 / 808	0,4
37,4	4-Hydroxy-3-methylacetophenone	C ₉ H ₁₀ O ₂	854 / 855	0,4
35,2	1-(1-Ethyl-2,3-dimethyl-cyclopent-2-enyl)-ethanone	C ₁₁ H ₁₈ O	668 / 705	0,4
19,5	3-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	645 / 647	0,4
31,9	1-cyclohexyl-1-Propanone	C ₉ H ₁₆ O	673 / 696	0,4

Xylose, Bio-huile avec NaOH				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
18,7	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	918 / 918	58,7
4,5	Furane	C ₄ H ₄ O	888 / 888	9,6
43,9	3,5,7-trihydroxy-2H-1-Benzopyran-2-one	C ₉ H ₆ O ₅	649 / 667	6,9
41,7	3,4,8,8a-tetrahydro-8a-methyl-1,6(2H,7H)-Naphthalenedione	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	642 / 642	6,0
22,9	2,5-Hexanedione	C ₆ H ₁₀ O ₂	871 / 871	3,7
29,2	Acide lévulinique	C ₅ H ₈ O ₃	833 / 833	2,4
37,9	1-(3-hydroxyphenyl)-Ethanone	C ₈ H ₈ O ₂	735 / 735	2,4
22,6	Benzofurane	C ₈ H ₆ O	838 / 838	1,7
36,2	4-hydroxy-Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O ₂	764 / 764	1,6
25,9	2-methyl-Benzofurane	C ₉ H ₈ O	771 / 771	1,0
10,5	Acide acétique	CH ₃ COOH	801 / 803	0,7
25,8	2-methyl-Benzofurane	C ₉ H ₈ O	851 / 851	0,7
20,8	2-Butanone	C ₄ H ₈ O	887 / 889	0,6
21,2	1-(2-furanyl)-Ethanone	C ₆ H ₆ O ₂	863 / 863	0,5
34,8	2,2'-Bifurane	C ₈ H ₆ O ₂	696 / 701	0,5
33,1	Non identifié			0,5
26,3	Phénol	C ₆ H ₆ O	882 / 894	0,5
32,1	2,3-dihydro-1H-Inden-1-one	C ₉ H ₈ O	753 / 753	0,4
35,4	1-(2-benzofuranyl)-Ethanone	C ₁₀ H ₈ O ₂	702 / 702	0,4
28,5	4-methyl-Phenol	C ₇ H ₈ O	891 / 893	0,4
15,8	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	916 / 916	0,3
25,5	3,6-Heptanedione	C ₇ H ₁₂ O ₂	802 / 803	0,3

1.2. Acide glutamique

Acide glutamique, Phase aqueuse, sans NaOH				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
24,3	Butyrolactone	C ₄ H ₆ O ₂	969 / 969	53,9
29,2	2-Pyrrolidinone	C ₄ H ₇ NO	935 / 935	42,4
30,8	1-propyl-2-pyrrolidinone	C ₇ H ₁₃ NO	844 / 846	1,2
31,8	1-propyl-2,5-pyrrolidinedione	C ₇ H ₁₁ NO ₂	556 / 675	0,7
4,2	Acétaldehyde	C ₂ H ₄ O	788 / 890	0,6
32,2	5-Hexenal	C ₆ H ₁₀ O	693 / 777	0,6
27,4	2-méthoxy-phénol	C ₇ H ₈ O ₂	765 / 765	0,5

Acide glutamique, Phase aqueuse, avec NaOH				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
24,3	Butyrolactone	C ₄ H ₆ O ₂	847 / 847	54,8
29,2	2-Pyrrolidinone	C ₄ H ₇ NO	868 / 868	39,1
10,8	Non identifié			2,7
4,2	Non identifié			1,8
4,2	Non identifié			1,6

1.3. Guaiacol

Guaiacol, Phase aqueuse, sans NaOH				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
27,7	2-méthoxy-phénol,	C ₇ H ₈ O ₂	962 / 964	88,7
34,1	1,2-Benzènediol	C ₆ H ₆ O ₂	925 / 937	9,7
4,4	Methanol	CH ₄ O	938 / 941	0,7
29,5	Non identifié			0,4
28,0	2-méthyl-phénol	C ₇ H ₈ O	856 / 856	0,2
28,1	1,2-diméthoxy-benzène	C ₈ H ₁₀ O ₂	824 / 824	0,2

Guaiacol, Bio-huile, sans NaOH				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
28,1	2-méthoxy-phénol,	C ₇ H ₈ O ₂	955 / 957	97,9
28,3	1,2-diméthoxy-benzène,	C ₈ H ₁₀ O ₂	940 / 943	1,2
28,2	2-méthyl-phénol,	C ₇ H ₈ O	934 / 934	0,4
32,5	α-Cèdrène	C ₁₅ H ₂₄	850 / 850	0,2
29,6	Non identifié			0,1
4,4	Methanol	CH ₄ O	969 / 969	0,1
28,6	2,6-diméthyl-phénol,	C ₈ H ₁₀ O	853 / 854	0,0
28,5	Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, 1,7,7-triméthyl-, (ñ)-	C ₁₀ H ₁₆ O	734 / 752	0,0
31,8	Bicyclo[3.1.1]heptane, 6-méthyl-2-méthylène-6-(4-méthyl-3-pentenyl)-, [1R]	C ₁₅ H ₂₄	698 / 725	0,0
29,2	4-méthoxy-3-méthyl-phénol,	C ₈ H ₁₀ O ₂	780 / 781	0,0
28,9	4-méthyl-phénol	C ₇ H ₈ O	845 / 847	0,0
27,0	Phénol	C ₆ H ₆ O	776 / 781	0,0
29,0	4-méthyl-phénol	C ₇ H ₈ O	808 / 808	0,0
29,3	4,7-diméthyl-benzofurane	C ₁₀ H ₁₀ O	731 / 733	0,0

Guaiacol, Phase aqueuse, avec NaOH				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
27,4	2-méthoxy-phénol,	C ₇ H ₈ O ₂	943 / 945	59,0
34,0	1,2-Benzènediol	C ₆ H ₆ O ₂	901 / 915	25,5
28,0	1,2-diméthoxy-benzène,	C ₈ H ₁₀ O ₂	936 / 940	13,4
4,3	Methanol	CH ₄ O	962 / 962	1,8
33,8	1-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-éthanone	C ₉ H ₁₀ O ₃	754 / 754	0,1
29,0	4-éthyl-1,3-benzènediol,	C ₈ H ₁₀ O ₂	751 / 751	0,1
26,8	Phénol	C ₆ H ₆ O	783 / 783	0,0
29,6	4-méthoxy-3-méthyl-phénol,	C ₈ H ₁₀ O ₂	695 / 695	0,0
29,8	2-méthoxy-5-méthylphénol	C ₈ H ₁₀ O ₂	763 / 763	0,0

1.4. Acide linoléique

Acide linoléique, Bio-huile, sans NaOH				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
54,0	Acide linoléique	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	882 / 896	99,5
19,6	Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	924 / 924	0,1
11,0	1-Octène	C ₈ H ₁₆	935 / 937	0,1
15,3	Hexanal			0,0
16,0	1-Nonène	C ₉ H ₁₈	896 / 896	0,0
49,1	Z,Z-6,13-Octadecadien-1-ol acétate	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	827 / 843	0,0
37,9	11-Tetradecen-1-ol, acétate, (Z)-	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	838 / 891	0,0
46,0	Acide linoléique	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	841 / 841	0,0
48,9	1,15-Hexadecadiène	C ₁₆ H ₃₀	859 / 872	0,0
23,2	2-octanone	C ₈ H ₁₆ O	879 / 917	0,0
38,5	4-Tridecen-1-ol, acétate, (E)-	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	792 / 835	0,0

Acide linoléique, Bio-huile, sans NaOH (suite)				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
46,4	Acide linoléique	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	819 / 827	0,0
11,7	1-Octène	C ₈ H ₁₆	935 / 937	0,0
23,0	2-octanone	C ₈ H ₁₆ O	879 / 917	0,0
35,0	Anhydride phtalique	C ₈ H ₄ O ₃	901 / 928	0,0
49,4	7-Hexadecenal, (Z)-	C ₁₆ H ₃₀ O	741 / 821	0,0
46,3	Ester méthylique de l'acide oléique	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	836 / 837	0,0
16,5	1-Nonène	C ₉ H ₁₈	896 / 896	0,0
29,3	Dihydro-3-méthyl-2,5-furanedione	C ₅ H ₆ O ₃	872 / 939	0,0
38,4	3-Heptadecen-5-yne, (Z)-	C ₁₇ H ₃₀	742 / 751	0,0
33,0	11-Hexadecen-1-ol, (Z)-	C ₁₆ H ₃₂ O	830 / 891	0,0
39,2	3-Heptadecen-5-yne, (Z)-	C ₁₇ H ₃₀	759 / 760	0,0
38,6	2,4-Dodecadiène, (E,Z)-	C ₁₂ H ₂₂	768 / 842	0,0
12,2	1-Octène	C ₈ H ₁₆	935 / 937	0,0
4,3	Pentane	C ₅ H ₁₂	854 / 866	0,0
32,9	8-Heptadecène	C ₁₇ H ₃₄	773 / 806	0,0
38,3	9,12-Tetradecadien-1-ol, (Z,E)-	C ₁₄ H ₂₆ O	752 / 785	0,0
39,7	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene-2-ethanol, 6,6-diméthyl-	C ₁₁ H ₁₈ O	663 / 720	0,0
19,5	2-Heptanone	C ₇ H ₁₄ O	887 / 936	0,0
38,9	3-Heptadecen-5-yne, (Z)-	C ₁₇ H ₃₀	737 / 739	0,0

2. Cas des mélanges binaires et ternaires

N.B. : cette partie présente les identifications GC-MS des produits obtenus par conversion hydrothermale de mélanges binaires de composés modèles. Le choix a été fait de ne présenter les identifications des phases dont des produits différaient des cas des composés modèles purs. C'est la raison pour laquelle toutes les identifications ne sont pas systématiquement reportées.

2.1. Mélange Glucose-Acide glutamique

Phase aqueuse, Binaire Glucose-Acide glutamique				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
21,0	2-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	935 / 936	21,1
24,3	Butyrolactone	C ₄ H ₆ O ₂	881 / 957	15,3
29,2	2-Pyrrolidinone	C ₄ H ₇ NO	920 / 947	13,0
32,3	6-methyl-3-Pyridinol	C ₆ H ₇ NO	917 / 946	5,4
31,8	1-propyl-2,5-Pyrrolidinedione	C ₇ H ₁₁ NO ₂	792 / 877	4,7
17,9	2-methyl-cyclopentanone,	C ₆ H ₁₀ O	893 / 893	2,7
16,1	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	907 / 922	2,6
19,8	3-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	797 / 809	2,0
25,9	2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	868 / 870	1,6
18,5	3-methyl-Cyclopentanone	C ₆ H ₁₀ O	825 / 886	1,6
34,2	1-(1-cyclohexen-1-yl)-Pyrrolidine	C ₁₀ H ₁₇ N	711 / 721	1,5
30,9	2-propyl-Cyclohexanone	C ₉ H ₁₆ O	722 / 803	1,5
29,8	1-ethyl-2,5-Pyrrolidinedione	C ₆ H ₉ NO ₂	769 / 801	1,5
21,6	1-(2-furanyl)-Ethanone	C ₆ H ₆ O ₂	824 / 836	1,4
13,1	Pyridine	C ₅ H ₅ N	744 / 853	1,3
35,6	3-acetyl-5,7-Octadien-2-one	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	633 / 723	1,3
31,9	1-propyl-2,5-Pyrrolidinedione	C ₇ H ₁₁ NO ₂	792 / 877	1,1
31,2	2-methyl-3-Pyridinol	C ₆ H ₇ NO	807 / 888	1,1

Phase aqueuse, Binaire Glucose-Acide glutamique (suite)				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
31,5	4-amino-6-(ethylamino)-1,3,5-Triazin-2(1H)-one	C ₅ H ₉ N ₅ O	634 / 729	1,1
36,5	3,3,6-trimethyl-4,5-Heptadien-2-one	C ₁₀ H ₁₆ O	725 / 771	1,1
32,5	6-methyl-3-Pyridinol	C ₆ H ₇ NO	717 / 863	1,1
29,5	4,4'-(1-methyl-1,2-ethanediy)bis-,(S)-2,6-Piperazinedione	C ₁₁ H ₁₆ N ₄ O ₄	605 / 666	1,1
14,7	3-Hexanone	C ₆ H ₁₂ O	862 / 867	1,0
34,5	Acide 3,4,4-trimethyl-5-oxo-, (Z)-2-hexenoïque	C ₉ H ₁₄ O ₃	674 / 675	1,0
27,4	3-(1-methylethyl)-2-Cyclopenten-1-one	C ₈ H ₁₂ O	712 / 761	1,0

Bio-huile, Binaire Glucose-Acide glutamique				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
21,0	2-methyl-2-Cyclopenten-1-one,	C ₆ H ₈ O	951 / 954	3,9
33,0	Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	914 / 941	3,0
32,4	(4-Ethoxyphenyl)-ethylamine	C ₁₀ H ₁₅ NO	750 / 766	2,8
31,0	4-methylamino, phénol, ethyl(ether)	C ₉ H ₁₃ NO	720 / 739	2,7
29,1	2-Pyrrolidinone	C ₄ H ₇ NO	735 / 941	2,5
33,4	4-Amino-3,5-diethylpyridine	C ₉ H ₁₄ N ₂	706 / 805	2,4
29,2	1,2,6-trimethyl-4(1H)-Pyridinone	C ₈ H ₁₁ NO	728 / 758	2,4
32,0	Tyrosine	C ₉ H ₁₁ NO ₃	774 / 940	2,1
35,8	7-hydroxy-6-methoxy-1-(5-hydroxy-4-methoxy)1,2,3,4-Tetrahydroisoquinoline	C ₁₉ H ₂₃ NO ₄	687 / 786	1,9
24,3	Butyrolactone	C ₄ H ₆ O ₂	902 / 943	1,9
34,7	1-[3-hydroxybenzyl]-6-methoxy-1,2,3,4,5,8-Hexahydroisoquinoline	C ₁₇ H ₂₁ NO ₂	707 / 774	1,8
31,2	4-methylamino, phénol, ethyl(ether)	C ₉ H ₁₃ NO	773 / 778	1,7
33,7	6-Propylbenzo[1,3]dioxol-5-ylamine	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	721 / 744	1,6
32,3	(4-Ethoxyphenyl)ethylamine	C ₁₀ H ₁₅ NO	742 / 782	1,5
36,8	9-Hexadecen-1-ol, (Z)-	C ₁₆ H ₃₂ O	778 / 883	1,4

Bio-huile, Binaire Glucose-Acide glutamique (suite)				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
33,7	4-Amino-3,5-diethylpyridine	C ₉ H ₁₄ N ₂	692 / 789	1,4
30,7	3-(ethylamino)-4-methyl-Phenol	C ₉ H ₁₃ NO	653 / 687	1,4
28,7	1,2,6-trimethyl-4(1H)-Pyridinone	C ₈ H ₁₁ NO	675 / 754	1,2
29,4	2-ethyl-3,4,5-trimethyl-1H-Pyrrole	C ₉ H ₁₅ N	825 / 870	1,2
40,6	5-Methyltryptophane	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂	682772	1,2
27,3	3-ethyl-2,4-dimethyl-1H-Pyrrole	C ₈ H ₁₃ N	815 / 829	1,2
36,0	1-benzyl-7-methoxy-1,2,3,4-Tetrahydroisoquinolin-6-ol	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂	639 / 665	1,1
38,1	2,5-dimethyl-1H-Indole	C ₁₀ H ₁₁ N	811 / 887	1,1
28,0	2,3,4,5-tetramethyl-1H-Pyrrole	C ₈ H ₁₃ N	852 / 879	1,0
32,1	Tyrosine	C ₉ H ₁₁ NO ₃	805 / 932	1,0
34,4	1-[3-hydroxybenzyl]-6-methoxy-1,2,3,4,5,8-Hexahydroisoquinoline	C ₁₇ H ₂₁ NO ₂	681 / 764	1,0
26,5	2-methyl-Bicyclo[2.2.2]octane,	C ₉ H ₁₆	837 / 847	1,0
31,9	Tyrosine	C ₉ H ₁₁ NO ₃	824 / 932	1,0
33,2	4-Amino-3,5-diethylpyridine	C ₉ H ₁₄ N ₂	717 / 796	1,0
29,9	2-(1-methylethylidene)-Cyclohexanone,	C ₉ H ₁₄ O	831 / 836	1,0

2.2. Mélange Glucose-Guaiacol

Bio-huile, Binaire Glucose-Guaiacol				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
27,9	2-methoxy-Phenol,	C ₇ H ₈ O ₂	959 / 961	93,3
31,3	7-methoxy-Benzofuran	C ₉ H ₈ O ₂	866 / 869	0,7
29,9	2-methoxy-4-methyl-Phenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	871 / 871	0,5
59,1	2-hydroxy-1,2-bis(4-methoxyphenyl)-Ethanone	C ₁₆ H ₁₆ O ₄	476 / 543	0,4
28,0	2-methyl-Phenol	C ₇ H ₈ O	900 / 903	0,3
33,6	2-(2-furanylmethyl)-5-methyl-Furane	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	761 / 821	0,3

Bio-huile, Binaire Glucose-Guaiacol (suite)				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
29,1	2-Methoxy-6-methylphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	880 / 881	0,3
32,4	2,3,4,7,8,8a-hexahydro-3,6,8,8-tetramethyl 1H-3a,7-Methanoazulene	C ₁₅ H ₂₄	842 / 843	0,2
31,8	4-ethyl-2-methoxy-Phenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	846 / 848	0,2
44,7	7-Methoxy-3,4,8-trimethyl-chromen-2-one	C ₁₃ H ₁₄ O ₃	608 / 611	0,2
19,0	2-Cyclopenten-1-one	C ₅ H ₆ O	906 / 907	0,2
59,4	1,3,5,8-tetrahydroxy-Xanthen-9-one	C ₁₃ H ₈ O ₆	460 / 551	0,2
49,7	2-hydroxy-3-methoxy-1,4-Naphthalenedione	C ₁₁ H ₈ O ₄	516 / 627	0,2
51,2	Nortrachelogenin	C ₂₀ H ₂₂ O ₇	499 / 685	0,2
52,5	5,8-dihydroxy-2,3-dimethyl-1,4-Naphthalenedione	C ₁₂ H ₁₀ O ₄	656 / 781	0,2
21,1	2-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	894 / 894	0,1
39,0	1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-Propanone	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	816 / 817	0,1
29,6	2-Methoxy-5-methylphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	864 / 868	0,1
30,9	4-ethyl-2-methoxy-Phenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	779 / 783	0,1
61,2	p-Methoxyphenyl-methanediol diacetate	C ₁₂ H ₁₄ O ₅	517 / 766	0,1
28,2	1,2-dimethoxy-Benzene,	C ₈ H ₁₀ O ₂	846 / 846	0,1
26,7	Non identifié			0,1
21,7	1-(2-furanyl)-Ethanone,	C ₆ H ₆ O ₂	872 / 872	0,1
50,4	Non identifié			0,1
36,4	Vanilline	C ₈ H ₈ O ₃	849 / 852	0,1

2.3. Mélange Glucose-Acide linoléique

Bio-huile, Binaire Glucose-Acide linoléique				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
53,1	Acide linoléique	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	903 / 907	74,5
52,6	Acide oléique	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	812 / 821	21,5
19,7	Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	896 / 901	0,1

Bio-huile, Binaire Glucose-Acide linoléique (suite)				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
19,1	2-Cyclopenten-1-one	C ₅ H ₆ O	952 / 954	0,1
60,1	Acide linoléique	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	806 / 807	0,1
11,5	1-Octène	C ₈ H ₁₆	936 / 936	0,1
16,2	1-Nonène	C ₉ H ₁₈	913 / 913	0,1
21,1	2-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	931 / 932	0,1
15,6	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	907 / 907	0,1
11,4	Octane	C ₁₀ H ₁₈	891 / 892	0,1
37,1	3-Hexadecene, (Z)-	C ₁₆ H ₃₂	734 / 814	0,1
61,3	9-Octadecenamamide, (Z)-	C ₁₈ H ₃₅ NO	698 / 700	0,1
38,7	2,4-Dodecadiene, (E,Z)-	C ₁₂ H ₂₂	749 / 769	0,1
23,3	2,5-Hexanedione	C ₆ H ₁₀ O ₂	851 / 851	0,1
39,9	(1-methyldecyl)-Benzene	C ₁₇ H ₂₈	755 / 781	0,1
24,3	3-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	877 / 877	0,1
12,2	3-Octene, (E)-	C ₈ H ₁₆	889 / 890	0,1
26,6	Pentyl-Benzene	C ₁₁ H ₁₆	813 / 813	0,1
23,7	Butyl-Benzene	C ₁₀ H ₁₄	877 / 877	0,1
23,0	2-Octanone	C ₈ H ₁₆ O	839 / 839	0,1
21,7	1-(2-furanyl)-Ethanone	C ₆ H ₆ O ₂	897 / 897	0,1
39,2	1,4-dimethyl-2-(2-methylpropyl)-Benzene	C ₁₂ H ₁₈	681 / 747	0,1
16,3	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	841 / 845	0,1
9,1	2,5-dimethyl-Furane	C ₆ H ₈ O	837 / 838	0,1
26,0	5-methyl-2-Hexanone	C ₇ H ₁₄ O	673 / 715	0,1
16,8	trans-4-Nonene	C ₉ H ₁₈	861 / 861	0,1
29,2	4,7-dimethyl-Benzofurane	C ₁₀ H ₁₀ O	589 / 616	0,1
23,2	Octanal	C ₈ H ₁₆ O	847 / 848	0,0
19,6	2-Heptanone	C ₇ H ₁₄ O	827 / 833	0,0
37,2	1-Undecanol	C ₁₁ H ₂₄ O	758 / 817	0,0

2.4. Mélange Acide glutamique-Guaiacol

Bio-huile, Binaire Acide glutamique-Guaiacol				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
28,0	2-methoxy-Phenol,	C ₇ H ₈ O ₂	956 / 958	96,3
34,0	1,2-Benzenediol	C ₆ H ₆ O ₂	903 / 927	1,5
29,3	2-Pyrrolidinone	C ₄ H ₇ NO	821 / 879	0,5
28,1	2-methyl-Phenol,	C ₇ H ₈ O	886 / 886	0,4
33,0	2-methoxy-6-(2-propenyl)-Phenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	881 / 885	0,2
32,4	α-Cédrène	C ₁₅ H ₂₄	832 / 834	0,2
35,8	2-methoxy-4-(1-propenyl)-Phenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	835 / 872	0,2
37,0	L-Proline, 5-oxo-, methyl ester	C ₆ H ₉ NO ₃	814 / 821	0,1
24,4	Butyrolactone	C ₄ H ₆ O ₂	797 / 797	0,1
4,4	Methanol	CH ₄ O	963 / 963	0,1
28,2	1,2-dimethoxy-Benzene,	C ₈ H ₁₀ O ₂	849 / 849	0,1
32,8	Amide 4-hydroxy-3-methoxy-Benzoïque	C ₈ H ₉ NO ₃	694 / 717	0,1
35,9	2-methoxy-4-(1-propenyl)-Phenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	793 / 828	0,1
33,1	2-methoxy-4-(1-propenyl)-Phenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	781 / 790	0,1
28,5	2,6-dimethyl-Phenol	C ₈ H ₁₀ O	815 / 816	0,1

2.5. Mélange Acide glutamique-Acide linoléique

Bio-huile, Binaire Acide glutamique-Acide linoléique				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
53,5	Acide linoléique	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	878 / 894	93,4
38,5	Z-4-Tridecen-1-yl acetate	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	821 / 856	0,7
58,3	Acide linoléique	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	838 / 865	0,7
38,0	E,Z-2,13-Octadecadien-1-ol	C ₁₈ H ₃₄ O	884 / 884	0,5

Bio-huile, Binaire Acide glutamique-Acide linoléique (suite)				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
59,9	Acide oléique	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	804 / 804	0,5
38,4	1-bromo-5-Heptadecene	C ₁₇ H ₃₃ Br	871 / 871	0,4
51,0	4-dodecyl-Phenol	C ₁₈ H ₃₀ O	871 / 878	0,4
38,3	4-Tridecen-1-ol, acetate, (E)-	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	816 / 853	0,4
38,2	E,Z-2,13-Octadecadien-1-ol	C ₁₈ H ₃₄ O	830 / 830	0,3
38,4	6,9-Heptadecadiene	C ₁₇ H ₃₂	814 / 862	0,3
38,1	1-bromo-5-Heptadecene	C ₁₇ H ₃₃ Br	873 / 873	0,3
38,6	Z-4-Tridecen-1-yl acetate	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	815 / 849	0,3
37,0	E-2-Octadecadecen-1-ol	C ₁₈ H ₃₆ O	858 / 858	0,2
38,5	1-bromo-5-Heptadecene	C ₁₇ H ₃₃ Br	848 / 848	0,2
29,2	2-Pyrrolidinone	C ₄ H ₇ NO	901 / 924	0,2
61,1	9-Octadecenamide, (Z)-	C ₁₈ H ₃₅ NO	749 / 771	0,2
37,9	1-bromo-5-Heptadecene	C ₁₇ H ₃₃ Br	846 / 846	0,1
38,7	4-Tridecen-1-ol, acetate, (E)-	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	814 / 845	0,1
38,0	E,Z-2,13-Octadecadien-1-ol	C ₁₈ H ₃₄ O	848 / 849	0,1
37,1	Alcool oléique	C ₁₈ H ₃₆ O	875 / 913	0,1

2.6. Mélange Guaiacol-Acide linoléique

Bio-huile, Binaire Guaiacol-Acide linoléique				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
27,6	2-methoxy-Phenol,	C ₇ H ₈ O ₂	948 / 949	81,7
56,1	1,14-Tetradecanediol	C ₁₄ H ₃₀ O ₂	783 / 814	17,1
28,0	2-methyl-Phenol,	C ₇ H ₈ O	872 / 879	0,2
46,8	Ester méthylique de l'acide linoléique	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	771 / 771	0,2
46,6	Ester méthylique de l'acide palmitique	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	728 / 728	0,2
11,5	1-Heptanol	C ₇ H ₁₆ O	787 / 787	0,1

Bio-huile, Binaire Guaiacol-Acide linoléique (suite)				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
19,7	Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	812 / 812	0,1
10,9	Acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	820 / 820	0,1
32,4	5-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-2-methyl-, [S-(R*,S*)]-1,3-Cyclohexadiene	C ₁₅ H ₂₄	690 / 732	0,1
16,2	1-Nonene	C ₉ H ₁₈	806 / 806	0,0

2.7. Mélange Glucose-Acide glutamique-Acide linoléique

Bio-huile, Ternaire Glucose-Acide glutamique-Acide linoléique				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
55,2	E-2-Octadecadecen-1-ol	C ₁₈ H ₃₆ O	779 / 792	73,9
61,1	9-Octadecenamamide, (Z)-	C ₁₈ H ₃₅ NO	822 / 828	5,9
61,4	Ester méthylique de l'acide linoléique	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	773 / 851	3,4
29,2	2-Pyrrolidinone	C ₄ H ₇ NO	843 / 886	1,8
21,1	2-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	930 / 930	1,4
54,5	Dodecanamide	C ₁₂ H ₂₅ NO	820 / 825	1,0
28,0	1,2-dimethoxy-Benzene	C ₈ H ₁₀ O ₂	818 / 818	0,7
24,4	Butyrolactone	C ₄ H ₆ O ₂	844 / 846	0,6
22,6	1,3,8- <i>p</i> -Menthatriene	C ₁₀ H ₁₄	838 / 862	0,5
61,7	(R)-(-)-14-Methyl-8-hexadecyn-1-ol	C ₁₇ H ₃₂ O	734 / 793	0,5
27,2	2-methoxy-Phenol	C ₇ H ₈ O ₂	811 / 813	0,5
11,5	1-Octene	C ₈ H ₁₆	811 / 811	0,5
4,3	Hydroxyurée	CH ₄ N ₂ O ₂	732 / 732	0,4
21,8	3-methyl-6-(1-methylethylidene)-Cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	820 / 834	0,3
32,4	5-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-2-methyl-, [S-(R*,S*)]-1,3-Cyclohexadiene,	C ₁₅ H ₂₄	650 / 754	0,3
16,2	1-Nonene	C ₉ H ₁₈	801 / 801	0,3
30,0	1,7,7-trimethyl-Bicyclo[2.2.1]heptane	C ₁₀ H ₁₈	747 / 759	0,3
17,1	<i>p</i> -Xylene	C ₈ H ₁₀	853 / 853	0,2

Bio-huile, Ternaire Glucose-Acide glutamique-Acide linoléique (suite)				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
39,8	(1-methyldecyl)-Benzene	C ₁₇ H ₂₈	694 / 733	0,2
27,4	2,3,4-trimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₈ H ₁₂ O	659 / 677	0,2
22,1	1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, (S)-Cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	859 / 859	0,2
18,1	2-methyl-Cyclopentanone	C ₆ H ₁₀ O	820 / 820	0,2
23,0	2-Heptanone	C ₇ H ₁₄ O	827 / 849	0,2
32,4	5-methyl-2(1H)-Pyridinone	C ₆ H ₇ NO	823 / 823	0,2

3. Cas des mélanges modèles (mélange 1 et mélange 2)

3.1. Mélange 1 (monomères modèles uniquement)

Phase aqueuse, Mélange 1				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
27,0	2-methoxy Phenol	C ₇ H ₈ O ₂	952 / 953	88,1
33,6	1,2-Benzenediol	C ₆ H ₆ O ₂	934 / 937	9,6
20,7	2-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	926 / 926	0,6
4,2	Methanol	CH ₄ O	913 / 913	0,4

Bio-huile, Mélange 1				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
27,3	2-methoxy-Phenol	C ₇ H ₈ O ₂	959 / 960	84,5
50,8	Acide linoléique	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	852 / 863	5,4
45,8	Ester méthylique de l'acide oléique	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	894 / 895	1,2
46,0	Ester méthylique de l'acide linoléique	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	888 / 896	1,0
33,6	1,2-Benzenediol	C ₆ H ₆ O ₂	814 / 916	0,9

Bio-huile, Mélange 1 (suite)				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
29,4	2-methoxy-4-methyl-Phenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	899 / 899	0,8
60,2	Dérivé d'acide gras			0,7
29,0	Non identifié			0,7
31,3	4-ethyl-2-methoxy-Phenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	904 / 914	0,6
28,9	2-Pyrrolidinone	C ₄ H ₇ NO	793 / 947	0,6
59,8	9-Octadecenamamide, (Z)-	C ₁₈ H ₃₅ NO	776 / 782	0,6
59,9	Dodecanal, O-methyloxime	C ₁₃ H ₂₇ NO	510 / 662	0,6
60,1	2-Methyl-Z,Z-3,13-octadecadienol	C ₁₉ H ₃₆ O	698 / 728	0,6
33,2	2-methoxy-4-propyl-Phenol	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	896 / 897	0,5
30,4	4-ethyl-2-methoxy-Phenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	860 / 871	0,5
28,6	2-Methoxy-6-methylphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	895 / 900	0,5
32,0	α-Cédrène	C ₁₅ H ₂₄	903 / 910	0,4

3.2. Mélange 2 (monomères modèles et polymères)

Phase aqueuse, Mélange 2				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
26,8	2-methoxy-Phenol	C ₇ H ₈ O ₂	924 / 925	19,3
4,2	Méthanol	CH ₄ O	921 / 921	11,7
20,7	2-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	922 / 922	7,9
23,8	3-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	893 / 894	5,3
24,0	Butyrolactone	C ₄ H ₆ O ₂	927 / 929	4,2
15,8	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	886 / 888	3,8
4,1	Methanethiol	CH ₄ S	962 / 964	3,7
28,7	2-Pyrrolidinone	C ₄ H ₇ NO	873 / 880	3,2
29,2	(Methylthio)-Cyclohexane	C ₇ H ₁₄ S	663 / 663	3,1
26,3	Phenol	C ₆ H ₆ O	869 / 872	2,8

Phase aqueuse, Mélange 2 (suite)				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
29,4	4-methoxy-3-methyl-Phenol	C ₈ H ₁₈ O ₂	873 / 878	2,7
38,5	1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-Propanone	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	798 / 800	2,5
35,9	Hydroquinone	C ₆ H ₆ O ₂	859 / 859	2,3
40,9	Acide 4-hydroxy-3-methoxy-benzeneacétique	C ₉ H ₁₀ O ₄	723 / 724	2,2
36,7	3,5-Dihydroxytoluene	C ₇ H ₈ O ₂	831 / 832	2,0
16,1	Méthyl-Pyrazine,	C ₅ H ₆ N ₂	864 / 864	1,6
25,4	2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	798 / 798	1,6
31,3	4-ethyl-2-methoxy-Phenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	844 / 849	1,5
28,5	1-methyl-4-nitro-1H-Imidazole	C ₄ H ₅ N ₃ O ₂	593 / 673	1,4
29,0	Non identifié			1,3
23,6	2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	813 / 813	1,2
17,6	2-methyl-Cyclopentanone	C ₆ H ₁₀ O	841 / 848	1,1
33,5	1-(Tihenyl-2)-1-formylethylene	C ₇ H ₆ OS	761 / 776	1,1
24,2	3,4-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	741 / 741	0,8
26,2	1-Methylcyclooctene	C ₉ H ₁₆	726 / 728	0,7
25,3	Dihydro-2-(3H)-thiophenone	C ₄ H ₆ OS	795 / 796	0,6
28,6	4-methoxy-3-methyl-Phenol	C ₈ H ₁₈ O ₂	757 / 761	0,6
38,1	2-Methoxy-5-methylphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	745 / 751	0,6
24,9	Dihydro-5-methyl-2(3H)-Furanone	C ₅ H ₈ O ₂	763 / 763	0,6
27,0	3-ethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	713 / 713	0,6

Bio-huile, Mélange 2				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
50,7	Acide linoléique	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	827 / 838	36,3
26,8	2-methoxy-Phenol	C ₇ H ₈ O ₂	923 / 925	6,0
59,8	9-Octadecenamamide, (Z)-	C ₁₈ H ₃₅ NO	845 / 850	3,9
45,9	Ester méthylique de l'acide oléique	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	879 / 883	3,9
29,4	2-methoxy-4-methyl-Phenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	870 / 871	2,6
31,3	4-ethyl-2-methoxy-Phenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	875 / 886	2,4
45,8	Ester méthylique de l'acide oléique	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	879 / 883	2,3
60,0	Non identifié			1,9
33,2	2-methoxy-4-propyl-Phenol	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	934 / 936	1,6
20,7	2-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	921 / 930	1,5
26,2	2-Ethylidenecyclohexanone	C ₈ H ₁₂ O	814 / 841	1,3
33,5	1-(Tihenyl-2)-1-formylethylene	C ₇ H ₆ OS	736 / 880	1,3
60,8	Non identifié (dérivé d'acide gras ?)			1,2
61,3	Nortrachelogenin	C ₂₀ H ₂₂ O ₇	713 / 802	1,1
46,0	Ester méthylique de l'acide linoléique	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	833 / 855	1,1
28,6	2-Methoxy-6-methylphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	883 / 888	1,0
46,2	Ester méthylique de l'acide eicosadienoïque	C ₂₁ H ₃₈ O ₂	819 / 882	1,0
28,7	2-Pyrrolidinone		802/906	1,0
39,3	(1-methyldecyl)-Benzene	C ₁₇ H ₂₈	752 / 764	0,9
25,4	2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	872 / 872	0,9
23,8	3-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	905 / 908	0,9
41,8	Ester méthylique de l'acide palmitique	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	843 / 849	0,8
23,6	2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	902 / 902	0,7
44,7	Acide palmitique	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	746 / 775	0,7
46,0	Ester méthylique de l'acide linoléique	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	857 / 858	0,7
26,3	Phénol	C ₆ H ₆ O	847 / 861	0,7
27,2	1-(3-thienyl)-Ethanone	C ₆ H ₆ OS	765 / 811	0,7

Bio-huile, Mélange 2 (suite)				
Temps de rétention (min)	Identification	Formule brute	Match / R Match	Aire relative de pic (%)
29,2	Non identifié			0,7
4,2	Methanol	CH ₄ O	908 / 911	0,7
20,4	2,2-bis(methylthio)-Propane	C ₅ H ₁₂ S ₂	588 / 604	0,6
27,0	1-(3-thienyl)-Ethanone	C ₆ H ₆ OS	765 / 821	0,6
30,1	2-Acetyl-5-methylthiophene	C ₇ H ₈ OS	714 / 754	0,5
60,4	Dérivé d'acide gras	C ₁₇ H ₃₄ O		0,5
26,1	Pentyl-benzene,	C ₁₁ H ₁₆	907 / 908	0,5
30,9	4-ethyl-2-methoxy-Phenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	719 / 737	0,5
31,9	(4-Ethoxyphenyl)ethylamine	C ₁₀ H ₁₅ NO	629 / 630	0,5
53,5	Hexadecanamide	C ₁₆ H ₃₃ NO	762 / 774	0,5
40,9	Methyl-(2-hydroxy-3-ethoxy-benzyl)ether	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	733 / 775	0,4
30,4	4-ethyl-2-methoxy-Phenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	754 / 791	0,4
48,8	(R)-(-)-14-Methyl-8-hexadecyn-1-ol	C ₁₇ H ₃₄ O	708 / 781	0,4
29,5	2,3,4,5-tetramethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₉ H ₁₄ O	775 / 785	0,4
38,5	1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-Propanone	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	825 / 871	0,4
15,8	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	860 / 863	0,4
32,7	2,5-Dimethoxyethylbenzene	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	726 / 879	0,4
23,3	Butyl-benzene	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	865 / 868	0,4
37,9	Iridomyrmecin	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	721 / 784	0,4
60,8	Alcool homovanillique	C ₉ H ₁₂ O ₃	704 / 773	0,3
61,3	Nortrachelogenin	C ₂₀ H ₂₂ O ₇	698 / 793	0,3
52,8	2-Isopropyl-10-methylphenanthrene	C ₁₈ H ₁₈	722 / 738	0,2
53,7	Hexanal, O-methyloxime	C ₇ H ₁₅ NO	671 / 763	0,2

Résumé : Etude de la production de bio-huile par liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires et de leurs molécules modèles

Ce travail porte sur la production de bio-huile par liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires, réalisée en réacteur batch. L'objectif est d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur la production de bio-huile, et de contribuer à la compréhension des mécanismes de conversion hydrothermale de la biomasse.

La liquéfaction hydrothermale des résidus agroalimentaires a été étudiée à partir de l'exemple des drêches de cassis, résidus de pressage des baies. Une étude paramétrique a évalué l'influence de la température, du temps de réaction, de la concentration de biomasse et de l'ajout d'hydroxyde de sodium sur le rendement des produits. Cette étude a permis d'identifier des conditions opératoires favorables à la production de bio-huile, dont le rendement peut notamment bénéficier du recyclage de la phase aqueuse en tant que solvant réactionnel (rendement maximal de bio-huile : 31 %). La caractérisation physico-chimique de la bio-huile montre que celle-ci possède certaines propriétés proches du pétrole brut et de certains fiouls lourds, notamment grâce à sa faible teneur en oxygène en comparaison des huiles de pyrolyse. La bio-huile peut être considérée comme un bio-pétrole brut, mais nécessite toutefois un raffinage conséquent avant de potentielles applications.

La conversion hydrothermale de molécules modèles, sélectionnées à partir de l'analyse de la composition des drêches de cassis, a été étudiée à une température de 300 °C et un temps de réaction de 60 min. Cinq monomères modèles (glucose, xylose, acide glutamique, guaiacol et acide linoléique) et deux polymères modèles (cellulose microcristalline et lignine alkali) ont été choisis pour cette étude. Une méthodologie basée sur les plans d'expérience de mélange a été mise en œuvre, afin d'aboutir à la construction de schémas réactionnels, et à l'élaboration de corrélations modélisant les rendements des produits en fonction de la composition initiale des mélanges.

L'analyse des produits montre que la conversion hydrothermale des résidus agroalimentaires résulte principalement de dégradations primaires et d'interactions binaires entre les composants de la biomasse. Les corrélations obtenues à partir des composés modèles permettent de décrire avec un bon accord les rendements des produits de conversion hydrothermale de mélanges modèles et de plusieurs résidus agroalimentaires : drêches de brasserie, marc de raisin et akènes de framboise.

Mots-clés : Liquéfaction hydrothermale, Résidus agroalimentaires, Drêches de cassis, Molécules modèles, Bio-huile, Mécanismes réactionnels, Plans d'expérience de mélange

Summary: Study of bio-oil production by hydrothermal liquefaction of food processing residues and their model compounds

This work presents a study of hydrothermal liquefaction of food processing residues using a batch reactor, to produce bio-oil. The objective is to study the influence of operating conditions on bio-oil production, and to contribute to the understanding of the reaction mechanisms occurring during hydrothermal conversion of biomass.

Hydrothermal liquefaction of food processing residues was studied using blackcurrant pomace, a berry pressing residue, as an example. A parametric study evaluated the influence of temperature, holding time, biomass concentration and the use of sodium hydroxide as additive on the yields of products. This study allowed the identification of favorable operating conditions to produce bio-oil. The bio-oil yield can in particular benefit from recycling the aqueous phase as reaction solvent (maximum bio-oil yield: 31%). Physicochemical characterization of the bio-oil showed that it has some similarities with heavy crude oil and heavy oils, especially thanks to a lower oxygen content than pyrolysis oils. The bio-oil can be considered as a bio-heavy crude oil, but it still requires significant upgrading before any potential applications.

Hydrothermal conversion of model molecules, selected from the characterization of blackcurrant pomace, was studied at a temperature of 300 °C and a holding time of 60 min. Five model monomers (glucose, xylose, glutamic acid, guaiacol and linoleic acid) and two model polymers (microcrystalline cellulose and alkali lignin) were chosen for this study. A mixture design of experiments methodology was followed, to combine reactivity studies with the elaboration of correlations describing the mass yields of products as a function of the initial mixture composition.

Analysis of the products shows that hydrothermal conversion of food processing residues is mainly due to degradations of individual compounds and binary interactions between components of biomass. The correlations obtained from the model compounds describe with good accuracy the mass yields of the products from hydrothermal conversion of a model mixture and several food processing residues: brewer's spent grains, grape marc and raspberry achenes.

Keywords: Hydrothermal conversion, Food processing residues, Blackcurrant pomace, Model molecules, Bio-oil, Reaction mechanisms, Mixture designs of experiments