HAL
open science

Etude de la conversion de la biomasse en energie par un procédé hydrothermal de carbonisation - Caractérisation des produits issus des grignons d'olive

Ayoub Missaoui

To cite this version:

Ayoub Missaoui. Etude de la conversion de la biomasse en energie par un procédé hydrothermal de carbonisation - Caractérisation des produits issus des grignons d'olive. Autre. Université d'Orléans, 2018. Français. NNT : 2018ORLE2039 . tel-02108223

HAL Id: tel-02108223

https://theses.hal.science/tel-02108223

Submitted on 24 Apr 2019

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.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité, et Environnement (ICARE)-CNRS

THÈSE présentée par :

Ayoub MISSAOUI

Soutenue le **29 novembre 2018**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/Spécialité : **Génie des Procédés**

Étude de la conversion de la biomasse en énergie par un procédé hydrothermal de carbonisation Caractérisation des produits issus des grignons d'olive

THÈSE dirigée par :

Stéphane BOSTYN	Maitre de conférences, HDR, Université d'Orléans
Iskender GÖKALP	Directeur de recherche émérite, CNRS, ICARE Orléans

RAPPORTEURS :

Cyril AYMONIER	Directeur de recherche, CNRS, ICMCB Bordeaux
Jean-François BRILHAC	Professeur, Université Haute-Alsace

JURY :

Brahim SARH	Professeur, Université d'Orléans - Président de jury
Cyril AYMONIER	DR CNRS, ICMCB Bordeaux - Rapporteur
Jean-François BRILHAC	Professeur, Université Haute-Alsace - Rapporteur
Pascal LAROCHE	Directeur R&D, Fives Pillard Marseille - Examinateur
Anne ROUBAUD	Ingénieur docteur, CEA Grenoble - Examinatrice
Stéphane BOSTYN	MCF HDR, Université d'Orléans - Directeur de thèse
Iskender GÖKALP	DR CNRS émérite, ICARE Orléans - Co-directeur de thèse
Véronica BELANDRIA	MCF, Université d'Orléans - Co-encadrante

Alambic inventé par Jabir Ibn Hayyan (Geber), 721-815.
On lui attribue la découverte des acides chlorhydrique, nitrique, acétique ainsi que l'eau régale.

Remerciements

Cette thèse n'aurait jamais pu être réalisée sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes à qui je suis reconnaissant pour avoir partagé leur temps, la richesse de leurs expériences et surtout leur patience avec moi durant les trois années de thèse.

Tout d'abord, je tiens à remercier du fond du cœur mes directeurs de thèse, Dr Stéphane BOSTYN et Dr Iskender GÖKALP, pour toutes les connaissances qu'ils ont su me transmettre et mon encadrante Dr Veronica BELANDRIA pour son aide et sa patience. Je suis ravi d'avoir travaillé en votre compagnie. Vous avez toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse.

Je souhaite remercier également, Dr Cyril AYMONIER et Pr Jean-François BRILHAC pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse, Dr Anne ROUBAUD et Pascal LAROCHE qui ont accepté de participer au jury et Pr Brahim SARH qui a accepté de le présider.

Ce travail a été réalisé au sein de l'Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité, et Environnement (ICARE) à Orléans. Je remercie la Direction antérieure (Iskender GÖKALP) et présente (Dr Philippe DAGAUT et Dr. Christian CHAUVEAU) du laboratoire de m'y avoir accueilli et de m'avoir fourni des conditions excellentes pour accomplir mon travail de thèse.

Pendant ces trois années de thèse au laboratoire ICARE, j'ai eu le plaisir de travailler avec des personnes qui ont eu un rôle fondamental pour l'aboutissement de mon travail. Merci à tous les chercheurs, les enseignants-chercheurs, les ingénieurs et les techniciens pour leur aide au quotidien et leur bonne humeur. Je pense en particulier à Said, Toufik, Benoit, Sédina, Wahid, Mahmoud, Guillaume, Stéphane, Éric, Laurent et Albertina. Je tiens à remercier particulièrement Dr Pascale GILLON pour toutes nos discussions et ses conseils tout au long de ma thèse.

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai partagé ces années de thèse. Je veux adresser mes remerciements aux nombreux doctorants, post-doctorants et stagiaires qui ont contribué aux nombreuses discussions et chaleureux moments. Je remercie Aziza, Brahim,

Ahmad, Bassma, Kamal, Mehdi, Alexandre, Manuel, Majda, Diak, Sandra, Chaimae, Zakaria, Hajar, Abdellah, Kouame, Romain, Guillaume, Hugo, Roberto, Maxence....

Je tiens à remercier les divers soutiens financiers dont j'ai bénéficiés pour accomplir ce travail, à savoir l'université d'Orléans pour la bourse de thèse et le laboratoire d'excellence CAPRYSSES et le Conseil Régional Centre-Val de Loire pour avoir subventionné mes travaux de thèse.

J'adresse en fin mes plus sincères remerciements à mes parents, mon frère et mes sœurs et tous mes amis qui m'ont encouragé et soutenu tout au long de la réalisation de cette thèse.

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre I : Recherche bibliographique 4

I.1. Biomasse, énergie 4

I.1.1. Définition et composition de la biomasse 4

I.1.2. Modes de conversion de la biomasse 7

I.2. Eau souscritique et supercritique 12

I.2.1. Viscosité 13

I.2.2. Constante diélectrique 14

I.2.3. Produit ionique 15

I.2.4. Procédés hydrothermaux 16

I.3. Carbonisation hydrothermale de la biomasse 26

I.3.1. Mécanisme et étapes de la carbonisation hydrothermale de la biomasse 26

I.3.2. Composition et caractéristiques physico-chimiques de l'hydro-char 35

I.3.3. Effet des conditions opératoires sur le procédé HTC 47

I.3.4. Voies de valorisation d'hydro-char 54

I.4. Choix de la biomasse 57

I.4.1. Grignons d'olive 57

Chapitre II : Élaboration et caractérisation de l'hydro-char 66

II.1. Caractérisation de la matière première 66

II.1.1. Comportement thermique de la biomasse 68

II.2. Principe expérimental de réalisation des expériences HTC 69

II.2.1. Dispositifs expérimentaux 71

II.3. Étude de l'effet des conditions opératoires sur le procédé HTC 73

II.3.1. Effet des conditions opératoires sur la distribution des produits issus de l'HTC 75

II.3.2. Effet des conditions opératoires sur les propriétés de l'hydro-char 79

II.3.3. Effet des conditions opératoires sur les performances du procédé HTC 91

II.4. Analyse extractibles, hémicellulose, cellulose et lignine de l'hydro-char.....92

II.5. Limitation de taux de charge du réacteur non-agité en matière première 92

II.6. Aire de surface de l'hydro-char 93

II.7. Approche des plans d'expériences pour modéliser et optimiser le procédé HTC 96

II.7.1. Matrice expérimentale du plan de Dohlert (DoE) 96

II.7.2. Optimisation et modélisation des caractéristiques de l'hydro-char.....98

II.7.3. Optimisation et modélisation de la distribution des produits HTC 110

II.7.4. Optimisation et modélisation du rendement énergétique du procédé HTC 114

II.8. Comportement thermique de combustion des hydro-chars 116

II.8.1. Optimisation et modélisation des températures caractéristiques de combustion des hydro-chars.....119

II.8.2. Optimisation et modélisation des paramètres de combustion des hydro-chars.....121

Chapitre III : Analyse et traitement du liquide HTC.....126

III.1. Optimisation et modélisation de l'analyse du liquide HTC 126

III.1.1. Partie I: Analyses COT, sucres, furfural, 5-HMF et polyphénols du liquide HTC126

III.1.2. Partie II: Analyses acide formique, acide acétique, pH, indice d'acidité et conductivité électrique du liquide HTC 132

III.2. Traitement du liquide HTC 139

III.2.1. Évaporation sous pression réduite.....140

III.2.2. Oxydation en voie humide (OVH) 140

Chapitre IV: Bilan énergétique du procédé HTC.....154

IV.1. Analyse du bilan énergétique du procédé HTC.....154

IV.1.1. Énergie exploitable issue des produits HTC.....155

IV.1.2. Consommation énergétique du procédé HTC.....156

IV.2. Réalisation des expériences HTC.....158

IV.3. Bilan énergétique du procédé HTC 159

IV.3.1. Effet du ratio eau/biomasse sur le bilan énergétique du procédé HTC.....162

IV.3.2. Effet du procédé de traitement du liquide HTC sur le bilan énergétique.....164

Conclusions et perspectives.....166

Références bibliographiques..... 173

Annexe.....186

Annexe 1: Structure générale des composés présents dans le liquide HTC 186

Annexe 2: Méthodes de caractérisation de la biomasse et des hydro-chars 186

Annexe 3: Méthodes d'analyse et de quantification des gaz 195

Annexe 4: Méthodes d'analyse du liquide HTC 200

Publications et communications liées à ce travail..... 209

Table des figures

Chapitre I : Recherche bibliographique

Figure I-1: Structure de la cellulose 6
Figure I-2: Principaux monomère constituants l'hémicellulose 7
Figure I-3: Principaux monomères constituant la lignine 7
Figure I-4: Principales voies de conversion énergétique de la biomasse en différents formes de combustibles 8
Figure I-5: Diagramme d'état de l'eau pure 13
Figure I-6: Évolution de la viscosité de l'eau pure en fonction de la température à 24 MPa 14
Figure I-7: Évolution de la constante diélectrique de l'eau pure en fonction de la température à 25 MP 14
Figure I-8 : Évolution du logarithme de produit ionique de l'eau pure en fonction de la température à 28 MPa 15
Figure I- 9: Voies réactionnelles de la gazéification et de la liquéfaction hydrothermale de la cellulose 18
Figure I-10: Représentation simplifiée du processus chimique de la décomposition de la cellulose par HTC 21
Figure I-11 : Principales voies réactionnelles de processus HTC (Funke, 2012) 29
Figure I-12 : Voies réactionnelles simplifiées de la dégradation de l'hémicellulose et de la cellulose sous les conditions hydrothermales 30
Figure I-13 : Voies de formation de l'hydro-char issu de l'HTC de D-xylose 31
Figure I-14 : A) Image MET d'hydro-char à base de D-glucose, B) illustration de la structure chimique du noyau hydrophobe/coquille hydrophile d'un hydro-char micro-sphérique issu de l'HTC des sucres32
Figure I-15: Mécanisme réactionnel de la conversion hydrothermale à 25 MPa d'une particule microcristalline de cellulose 33
Figure I-16 : Particule d'hydro-char de l'HTC de la cellulose 34
Figure I-17 : Voies possibles de la formation d'hydro-char de la lignine 35
Figure I-18 : Analyses élémentaire et immédiate (MV: matière volatile, CF: carbone fixe, H: humidité) d'un échantillon 40
Figure I-19 : Diagramme de Van-Krevelen 43
Figure I-20 : Isotherme d'adsorption d'azote de l'hydro-char issu de l'HTC en fonction du niveau pH de l'eau ajoutée aux pailles de riz brutes 45
Figure I-21 : Spectres IR de bambou brut (BP), des hydro-chars et des chars issus de la torréfaction (DT) produits à 220, 260°C et à 300°C 47
Figure I-22 : Technologies d'extraction d'huile d'olive: extraction par pressage (A), extraction par centrifugation à 3-phases (B) et à 2-phases (C) 58

Figure I-23 : Exemple d'une chaîne continue d'extraction d'huile d'olive 59

Chapitre II : Élaboration et caractérisation de l'hydro-char

Figure II-1: Photographie de la biomasse utilisée.....66
Figure II-2: Courbes (A) TG et (B) DTG des GOS 68
Figure II-3: Principe et étapes de réalisation des expériences HTC des GOS 70
Figure II-4: Dispositif expérimentale du réacteur de 50 ml non-agité.....72
Figure II-5: Système de serrage et d'ouverture du réacteur autoclave de 50 ml non-agité.....72
Figure II-6: Dispositif expérimental du réacteur de 300 ml agité.....73
Figure II-7: Profil de température au cours de l'expérience flash (durée de traitement = 0 min, T= 215°C, ratio GOS-A/eau = 1/6).....74
Figure II-8: Effet de la durée de traitement sur la distribution des produits issus de l'HTC des GOS-A (215°C, ratio GOS-A/eau = 1/6).....76
Figure II-9: Effet de la température sur la distribution des produits issus de l'HTC des GOS-A (30 min, ratio GOS-A/eau = 1/6).....77
Figure II-10: Effet du rapport massique GOS-A/eau sur la distribution des produits issus de l'HTC des GOS-A (30 min, 215°C) 78
Figure II-11: Diagramme de Van-Krevelen 84
Figure II-12: Courbes TG et DTG des GOS-A et des hydro-chars produits sous différents (A) durées de traitement (T=215°C, ratio GOS-A/eau=1/6), (B) températures (durée de traitement=30 min, ratio GOS-A/eau=1/6 et (C) ratios GOS-A/eau (T=215°C, durée de traitement=30 min).....86
Figure II-13: Spectres IR des GOS-A et des hydro-chars produits sous différents (A) durées de traitement (T=215°C, ratio GOS-A/eau=1/6), (B) températures (durée de traitement=30 min, ratio GOS-A/eau=1/6 et (C) ratios GOS-A/eau (T=215°C, durée de traitement = 30 min).....88
Figure II-14: Relation entre la teneur en carbone et le PCS des hydro-chars produits sous différentes conditions opératoire.....90
Figure II-15: Spectres IR des particules de l'hydro-char récupérées des parois et de milieu du réacteur HTC (T= 215°C, durée de traitement= 30 min, ratio GOS-A/eau= 1/2).....93
Figure II-16: Isothermes d'adsorption et de désorption des échantillons analysés 94
Figure II-17: Représentation graphique de plan de Doehlert pour optimisation à deux facteurs 96
Figure II-18: Graphique des effets globaux pour (a) le taux d'humidité, (b) la MV, (c) le CF, et (d) le taux de cendres des hydro-chars.....99
Figure II-19: Coefficients normalisés de Doehlert pour (a) le taux d'humidité, (b) la MV, (c) le CF, et (d) le taux de taux de cendres des hydro-chars.....100
Figure II-20: Tracé de contour 2D montrant l'effet de la température (X_1) et la durée de traitement (X_2) sur (a) le taux d'humidité, (b) la MV, (c) le CF et (d) le taux de cendres des hydro-chars.....101

Figure II-21: (a) Graphique des effets globaux et (b) tracé de contour 2D de réponse pour le taux d'élimination des cendres 103
Figure II-22: Graphique des effets globaux pour la teneur des hydro-chars en (a) carbone, et en (b) oxygène 104
Figure II-23: Coefficients normalisés de Doehlert pour la teneur des hydro-chars en (a) carbone, et en (b) oxygène 105
Figure II-24: Tracé de contour 2D montrant l'effet de la température (X_1) et la durée de traitement (X_2) sur la teneur des hydro-chars en (a) carbone, et en (b) oxygène 105
Figure II-25: (a) Graphique des effets globaux, (b) tracé de contour 2D de réponse, et (c) coefficients normalisés de Doehlert pour le taux de rétention du carbone dans l'hydro-char 106
Figure II-26: Tracé 2D de contour de réponse de la teneur des hydro-chars en carbone superposé avec leur teneur en oxygène 107
Figure II-27: Diagramme de Van-Krevelen 108
Figure II-28: (a) Graphique des effets globaux, (b) coefficients normalisés de Doehlert et (c) tracé de contour 2D de réponse pour le PCS des hydro-chars 108
Figure II-29: Tracé 2D de contour de réponses de teneur en carbone et du PCS de l'hydro-char 109
Figure II-30: Graphique des effets globaux sur le rendement massique en (a) hydro-char (b) en huile HTC, et (c) en gaz 111
Figure II-31: Coefficients normalisés de Doehlert pour le rendement massique en (a) hydro-char, (b) huile HTC et en (c) gaz 112
Figure II-32: Tracé de contour 2D montrant l'effet de la température (X_1) et la durée de traitement (X_2) sur le rendement (a) en hydro-char, (b) en huile HTC, et (c) en gaz 112
Figure II-33: Tracé 2D de contour de réponse du rendement en hydro-char superposé avec sa teneur en (a) MV et en (b) oxygène 113
Figure II-34: (a) Graphique des effets globaux, (b) coefficients normalisés de Doehlert et (c) tracé de contour 2D de réponse pour le rendement énergétique 115
Figure II-35: Températures caractéristiques de la combustion 116
Figure II-36: Courbes TG et DTG de la combustion des GOS et des hydro-chars produits 118
Figure II-37: Graphique des effets globaux pour (a) $T_{ignition}$, (b) $T_{maximale}$ et (c) $T_{combustion}$ 119
Figure II-38: Coefficients normalisés de Doehlert pour (a) $T_{ignition}$, (b) $T_{maximale}$ et (c) $T_{combustion}$ 119
Figure II-39: Tracé de contour 2D montrant l'effet de la température (X_1) et la durée de traitement (X_2) sur (a) la $T_{ignition}$, (b) la $T_{maximale}$ et (c) la $T_{combustion}$ 120
Figure II-40: Tracé 2D de contour de réponse du $T_{ignition}$ avec la teneur de l'hydro-char en (a) MV et en (b) CF 120
Figure II-41: Graphique des effets globaux pour (a) l'indice d'ignition (D_i) et (b) la réactivité de combustion 122

Figure II-42: Coefficients normalisés de Doehlert pour (a) l'indice d'ignition (D_i), et (b) la réactivité de combustion.....122
Figure II-43: Tracé de contour 2D montrant l'effet de la température (X_1) et la durée de traitement (X_2) sur (a) l'indice d'ignition (Di) et (b) la réactivité de combustion.....123

Chapitre III : Analyse et traitement du liquide HTC

Figure III-1: Graphique des effets globaux pour l'analyse (a) COT, (b) des sucres, (c) de furfural, (d) de 5-HMF, et (e) des polyphénols totaux du liquide HTC.....127
Figure III-2: Coefficients normalisés de Doehlert pour l'analyse (a) COT, (b) des sucres, (c) de furfural, (d) de 5-HMF, et (e) des polyphénols totaux du liquide HTC.....128
Figure III-3: Tracé de contour 2D montrant l'effet de la température (X_1) et la durée de traitement (X_2) sur les concentrations (a) COT, (b) des sucres, (c) de furfural, (d) de 5-HMF, et (e) des polyphénols totaux du liquide HTC 129
Figure III-4: Surface de réponse d'analyse COT superposée avec les résultats du plan des sucres 130
Figure III-5: Surface de réponse d'analyse de sucres superposée avec les résultats du plan de furfural 131
Figure III-6: Surface de réponse d'analyse de sucres superposée avec les résultats du plan de 5-HMF 132
Figure III-7: Graphique des effets globaux pour (a) l'acide formique, (b) l'acide acétique, (c) le pH, (d) l'indice d'acidité, et (e) la conductivité électrique du liquide HTC.....133
Figure III-8: Coefficients normalisés de Doehlert pour (a) l'acide formique, (b) l'acide acétique (c) le pH, (d) l'indice d'acidité, et (e) la conductivité électrique du liquide HTC.....134
Figure III-9: Tracé de contour 2D montrant l'effet de la température (X_1) et la durée de traitement (X_2) sur (a) l'acide formique (b) l'acide acétique, (c) le pH, (d) l'indice d'acidité et (e) la conductivité électrique du liquide HTC.....135
Figure III-10: Surface de réponse d'analyse d'acide acétique superposée avec les résultats du plan d'acide formique.....136
Figure III-11: Surface de réponse du pH superposée avec les résultats du plan d'acide acétique.....136
Figure III-12: Surface de réponse de l'indice d'acidité superposée avec les résultats d'acide acétique 137
Figure III-13: Surface de réponse de mesure de conductivité électrique superposée avec les résultats du plan de taux d'élimination des cendres 138
Figure III-14: Schéma simplifié de la cinétique d'OVH des composés organiques.....141
Figure III-15: Profil de température du traitement OVH du liquide HTC (20 ml H_2O_2, 90 min, 200°C) réalisé suivant le protocole 1 144

Figure III-16: Profil de température du traitement OVH du liquide HTC (20 ml H_2O_2, 90 min, 200°C) réalisé suivant le protocole 2 144
Figure III-17: Profil de température de traitement OVH du liquide HTC (20 ml H_2O_2, 30 min, 200°C) réalisé suivant le protocole 3 145
Figure III-18: Étapes de réalisation des expériences OVH pour étudier l'effet des conditions opératoires sur le procédé OVH du liquide HTC 146
Figure III-19: Effet du volume d'H_2O_2 (30 min, 200°C) sur la COT du liquide HTC 146
Figure III-20: Effet du volume d'H_2O_2 introduit (30 min, 200°C) sur la production de CO_2 147
Figure III-21: Effet du volume d'H_2O_2 ajouté (30 min, 200°C) sur la concentration du liquide HTC en acides formique et acétique 147
Figure III-22: Effet de la durée de traitement (20 ml H_2O_2, 200°C) sur la COT du liquide HTC 148
Figure III-23: Effet de la durée d traitement (20 ml H_2O_2, 200°C) sur la concentration du liquide HTC en acides formique et acétique 149
Figure III-24: Effet de la durée de traitement (20 ml H_2O_2, 200°C) sur la production de CO_2 149
Figure III-25: Effet de la température (20 ml H_2O_2, 30 min) sur la COT du liquide HTC 150
Figure III-26: Effet de la température (20 ml H_2O_2, 30 min) sur la production de CO_2 151
Figure III-27: Effet de la température (20 ml H_2O_2, 30 min) sur la concentration du liquide HTC en acides formique et en acide acétique 152

Chapitre IV: Bilan énergétique du procédé HTC

Figure IV-1: Étapes et besoins énergétiques du procédé HTC des GOS 155
Figure IV-2: Énergie exploitable et énergies consommées E_1 et E_3 estimées en fonction du rapport massique GOS/eau 161
Figure IV-3: Estimation du bilan énergétique du procédé HTC en fonction du rapport massique GOS/eau 162

Annexe

Figure A.1: Schéma simplifié d'une bombe calorimétrique 187
Figure A.2: Schéma de l'analyseur NETZSCH 189
Figure A.3: Programme d'analyse et informations collectées des données de l'ATG 190
Figure A.4: Dispositif expérimental d'extraction Soxhlet 193
Figure A.5 : Montage d'analyse µ -GC 197
Figure A.6 : Sac prélèvement gaz HTC 198
Figure A.7 : Dispositif expérimental de mesure de volume des gaz 199
Figure A. 8: Droite d'étalonnage de COT entre 400 et 1600 ppm 201

Figure A.9: Droite d'étalonnage pour le dosage des composés phénoliques totaux par la méthode de Folin-Cioacalteu 202
Figure A.10 : Schéma du principe de la chromatographie en phase liquide à haute performance. 1-Réservoirs des solvants, 2-Dégazeur, 3-Valve de gradient d'élution, 4-Doseur de phase mobile, 5-Pompe à haute pression, 6-Vanne d'injection en position "inject", 6'-Vanne d'injection en position "load", 7-Boucle d'injection de l'échantillon, 8–Pré-colonne, 9-Colonne analytique, 10–Détecteur, 11-Acquisition du signal, 12-Décharge déchets 203
Figure A. 11: Droites d'étalonnage (a) d'acide formique (temps $_{réponse}$ = ~4,3 min), (b) d'acide lactique (temps $_{réponse}$ = 6 ,2 min), et (c) d'acide acétique (temps $_{réponse}$ = ~6,8 min).....204
Figure A. 12: Courbes d'étalonnage (a) de 5-HMF (temps $_{réponse}$ = ~ 10 min) et (b) de furfural 205
Figure A.13: Droite d'étalonnage pour le dosage des sucres par la méthode d'Anthrone 206

Liste des tableaux

Chapitre I : Recherche bibliographique

Tableau I-1: Analyse élémentaire et taux de cendres donnés en pourcentage massique de différents types de biomasse lignocellulosique 5
Tableau I-2 : Composition macromoléculaire de différents types de biomasse 6
Tableau I-3 : Norme française NF Biocombustibles solides 10
Tableau I-4: Rendement des produits issus de la pyrolyse du bois sous différentes conditions opératoires 11
Tableau I-5 : Propriétés de l'eau pure en fonction de la pression et de la température 13
Tableau I-6 : Pouvoir calorifique supérieur et rendement en bio-huile de l'HTL de différents types de biomasse.....18
Tableau I-7 : HTC de différents types de biomasse lignocellulosique.....20
Tableau I-8 : Rendement donné en pourcentage massique des produits solide, liquide et gazeux issus de l'HTC de différents types de biomasse lignocelullosique 22
Tableau I-9: Comparaison du rendement massique et des propriétés énergétique des résidus solides produits par HTC et TF 24
Tableau I-10 : Pouvoir calorifique et stabilité de la cellulose, l'hémicellulose et de la lignine 28
Tableau I-11 : Principales techniques de caractérisation physico-chimique de la biomasse et d'hydro-char 36
Tableau I-12 : Analyse immédiate donnée en pourcentage massique des hydro-chars issus de l'HTC de différents types de biomasse.....37
Tableau I-13 : Analyse élémentaire des hydro-chars issus de l'HTC de différents types de biomasse..41
Tableau I-14 : PCS de différents types de biomasse et les hydro-chars produits 44

Chapitre II : Élaboration et caractérisation de l'hydro-char

Tableau II-1 : Distribution de la taille des particules de GOS.....66
Tableau II-2: Caractéristiques immédiate, élémentaire et structurelle des GOS 67
Tableau II-3: Analyse immédiate des échantillons d'hydro-char et des GOS-A 80
Tableau II-4: Analyse élémentaire des échantillons d'hydro-char et de GOS-A 82
Tableau II-5: PCS des matériaux et performance des expériences HTC 89
Tableau II-6: Aire de surface BET déterminée par adsorption/désorption d'azote 94
Tableau II-7: Matrice expérimentale du plan de Doehlert 97
Tableau II-8: Matrice expérimentale du plan de DoE avec les résultats de l'effet de la température et de la durée de traitement (ratio GOS-B/eau=1/3) sur l'analyse immédiate des hydro-chars.....98

Tableau II-9: Matrice expérimentale du plan de Doehlert des résultats de l'effet de la température et de la durée de traitement (ratio GOS-B/eau de 1/3) sur l'analyse élémentaire et le PCS des hydro-chars 104
Tableau II-10: Comportement thermique des hydro-chars et de la biomasse brute.....110
Tableau II-11: Matrice expérimentale du plan de Doehlert des résultats de l'effet de la température et de la durée de traitement (ratio GOS-B/eau de 1/3) sur la distribution des produits HTC.....110
Tableau II-12: Matrice expérimentale du plan de Doehlert des résultats de l'effet de la température et de la durée de traitement (ratio GOS-B/eau de 1/3) sur les performances du procédé HTC.....114
Tableau II-13: Matrice expérimentale du plan de Doehlert des résultats de l'effet de la température et de la durée de traitement (ratio GOS-B/eau = 1/3) sur les températures caractéristiques de combustion 117
Tableau II-14: Matrice expérimentale du plan de Doehlert des résultats de l'effet de la température et de la durée de traitement (ratio GOS-B/eau de 1/3) sur l'indice D_i et la réactivité de combustion.....122
Tableau II-15: Synthèse des résultats du plan de Doehlert de l'effet de l'augmentation de la température et de la durée de traitement sur le procédé HTC.....124

Chapitre III : Analyse et traitement du liquide HTC

Tableau III-1: Matrice expérimentale du plan de Doehlert avec les résultats de l'effet de la température et de la durée de traitement (ratio GOS-B/eau=1/3) sur l'analyse du liquide HTC.....127
Tableau III-2: Matrice expérimentale du plan de Doehlert avec les résultats de l'effet de la température et de la durée de traitement (ratio GOS-B/eau=1/3) sur l'analyse du liquide HTC.....133
Tableau III-3: Synthèse des résultats du plan de Doehlert de l'effet d'augmentation de la température et de la durée de traitement sur les résultats d'analyse du liquide HTC 138
Tableau III-4: Analyse du liquide HTC avant et après son traitement par évaporation.....140
Tableau III-5 : Caractéristiques du liquide HTC 142
Tableau III-6: Analyse COT du liquide traité par OVH en fonction du mode d'ajout d'H_2O_2.....143

Chapitre IV: Bilan énergétique du procédé HTC

Tableau IV-1: Enthalpie de vaporisation de l'eau et chaleur spécifique des matériaux et de l'eau.....156
Tableau IV-2: Bilan énergétique du procédé HTC des GOS (30 min, 215°C, ratio = 1/6).....159
Tableau IV-3: Bilan énergétique du procédé HTC des GOS (30 min, 215°C, ratio = 1/5).....163
Tableau IV-4: Bilan énergétique du procédé HTC des GOS (30 min, 215°C, ratio = 1/5) avec les différents modes de traitement du liquide HTC 164

Annexe

Tableau A.1: Composés présents dans le liquide HTC.....186

Abréviations

Abréviation	Définition
HTC	Carbonisation hydrothermale
TF	Torréfaction
ε	Constante diélectrique ($F.m^{-1}$)
pK_w	Produit ionique
η	Viscosité dynamique ($m.Pa.s^{-1}$)
P_c	Pression critique de l'eau égale à 22,1 MPa
T_c	Température critique de l'eau égale à 374°C
GOS	Grignons d'olive secs
HC-X	Hydro-char où X représente le paramètre du procédé HTC
HC-X_1-X_2	Hydro-char où X_1 représente la température et X_2 la durée de traitement HTC
ATG	Analyse thermogravimétrique
TG	Courbe d'analyse thermogravimétrique (%)
DTG	Courbe d'analyse des dérivés-thermogravimétriques (%/min)
TH	Taux d'humidité (%)
MV	Fraction matière volatile (%)
CF	Pourcentage du carbone fixe (%)
PCS	Pouvoir calorifique supérieur ($MJ.kg^{-1}$) des échantillons secs
RM	Rendement massique en hydro-char (%)
DE	Rapport de densification énergétique
RE	Rendement énergétique (%) du procédé HTC basé sur l'hydro-char
IR	Infrarouge
X_1	Coordonnée réduite de la température
X_2	Coordonnée réduite de la durée de traitement
D_i	Indice d'ignition (%. min^{-3})
5-HMF	5- Hydroxyméthylfurfural
COT	Carbone Organique Total ($mg.L^{-1}$)
DCO	Demande Chimique en Oxygène ($mg.L^{-1}$)
OVH	Oxydation en voie humide
PCS_i	Pouvoir calorifique supérieur ($MJ.kg^{-1}$) du produit HTC (gaz, solide, huile)
m_i	masse (kg) du produit HTC (gaz, solide, huile)
m_1	masse (kg) des GOS secs en base sèche
m_2	masse (kg) de l'eau ajoutée et de l'eau d'humidité contenant dans les GOS
m_3	masse (kg) de l'eau d'humidité contenant dans l'hydro-char humide
m_4	masse (kg) de l'hydro-char sec
m_5	masse (kg) du liquide HTC
T_1	Température initiale égale à 20°C
T_2	Température de travail HTC égale à 215°C
T_3	Température de vaporisation de l'eau égale à 100°C
T_4	Température d'évaporation de l'eau sous pression réduite (80°C à 47400 Pa)
T_5	Température du traitement OVH du liquide HTC égale à 300°C
$Cp_{eau}(T)$	Capacité calorifique de l'eau ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$) en fonction de la température
$Cp_{GOS\ bruts}$	Capacité calorifique des grignons d'olive (1,1 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)
$Cp_{hydro\text{-}char}$	Capacité calorifique de l'hydro-char (1,1 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)
$\Delta H_{vaporisation}$	Enthalpie de vaporisation de l'eau ($kJ.kg^{-1}$)
E_1	Énergie consommée pour chauffer le système HTC (MJ/kg GOS_{secs})
E_2	Énergie consommée de séchage de l'hydro-char (MJ/kg GOS_{secs})
E_i	Énergie consommée pour traiter le liquide HTC (MJ/kg GOS_{secs})
E_3	Énergie consommée du procédé d'évaporation du liquide HTC (MJ/kg GOS_{secs})
E_4	Énergie consommée du procédé OVH du liquide HTC (MJ/kg GOS_{secs})
$E_{hydro\text{-}char}$	Énergie exploitable issue de l'hydro-char (MJ/kg GOS_{secs})
E_{gaz}	Énergie exploitable issue du gaz (MJ/kg GOS_{secs})
$E_{huile\ HTC}$	Énergie exploitable issue d'huile HTC (MJ/kg GOS_{secs})

Résumé

La carbonisation hydrothermale (HTC) est un procédé de conversion en énergie de la biomasse dans l'eau sous critique (180-250°C) à faibles pressions (10-40 bars). Ce procédé conduit à la production d'un matériau solide carboné appelé "hydro-char". L'objectif de ce travail est d'optimiser le procédé HTC par l'étude des performances de l'hydro-char comme source d'énergie. La biomasse étudiée est un résidu d'extraction d'huile d'olive dénommé grignons d'olive constitués de peau, de pulpe et de noyau (taux d'humidité de 70%). Ces grignons d'origine marocaine ont été préalablement séchés (GOS). Au cours de l'HTC, la biomasse est décomposée *via* des réactions de déshydratation et de décarboxylation. Les hydro-chars sont moins humides et plus riches en carbone que les GOS. Aussi, ils s'appauvrissent en cendres en les transférant dans la phase liquide. Les hydro-chars ont un PCS plus élevé que celui de la tourbe et de lignite. Les résultats montrent que le rendement et les propriétés de l'hydro-char dépendent surtout de la température du procédé. Pour mieux analyser l'effet des conditions opératoires, l'approche des plans d'expériences a été appliquée pour optimiser et modéliser le procédé HTC. Grâce au plan de Doehlert, on peut relier les propriétés de l'hydro-char avec son rendement massique et son comportement thermique de combustion. La représentation des surfaces de réponses a permis de définir les zones de production d'hydro-char avec ses propriétés permettant d'orienter l'élaboration de l'hydro-char pour répondre aux critères d'une application prédéfinie. Le liquide issu de l'HTC des GOS montre une sensibilité à la variation des conditions opératoires. Le carbone soluble dans ce liquide lui donne un pouvoir polluant. Pour le diminuer, deux procédés de traitement ont été testés: l'évaporation et l'oxydation en voie humide. Les résultats ont montré que la quantité d'eau utilisée pour le traitement est le facteur le plus influent sur le bilan énergétique du procédé HTC.

Mots clés: Biomasse, Carbonisation hydrothermale, Grignons d'olive, Hydrochar, Plan d'expérience, Valorisation énergétique, Oxydation en voie humide.

Abstract

Hydrothermal carbonization (HTC) allows pre-treating humid biomass in subcritical water (180-250°C) and at low pressures (10-40 bars) in the absence of air. This process produces a carbonaceous solid material called "hydro-char". The main aim of this work is to optimize the HTC process by studying the potential of hydro-char to produce energy. The studied biomass is a by-product of the olive oil industry called olive pomace containing water, residual oil, olive skin, olive pulp, and olive stones (with 70% moisture content). The moroccan olive pomace was first air-dried (DOP) and characterized. During the HTC process, the biomass is decomposed *via* dehydration and decarboxylation reactions. The obtained hydro-char has much less moisture and higher carbon contents than that of untreated DOP. Also, the hydro-char becomes poor in ashes by transferring them into the liquid phase. Hydro-chars have a higher HHV than that of peat and lignite. The results show that hydro-char mass yield and its properties depend on the process temperature especially. For a better analysis of the effect of operating conditions, a Design of Experiments Response Surface Methodology (DoE/RSM) approach was applied to optimize the HTC process. The DoE/RSM allows identifying a relationship between hydro-char properties and its mass yield and thermal combustion behavior. Response-surface plots show defined areas of production of hydro-char which allows tailoring hydro-char elaboration to a specific application. The process liquid from the HTC treatment of DOP shows a sensibility to operating conditions. The soluble carbon in the HTC liquid increases its polluting power and to decrease it two treatment process have been tested: evaporation and wet oxidation. Finally, the results show that the amount of water used for the hydrothermal treatment is the most influential factor on the energy balance of the HTC process.

Key words: Biomass, Hydrothermal carbonization, Olive pomace, Hydrochar, Design of experiments, Energy valorization, Wet oxidation.

Introduction générale

Introduction générale

Le développement des énergies renouvelables est un enjeu majeur dans un contexte de consommation énergétique mondiale en hausse (+2,2% en 2017), d'épuisement potentiel des ressources d'énergies fossiles et de limitation des émissions des gaz à effet de serre. À l'horizon 2030, l'Union Européenne a fixé à 27% la part des énergies renouvelables dans le mix énergétique (Arion et *al.*, 2018; BP Statistical Review, 2018). Parmi les ressources exploitées pour le développement des énergies renouvelables (éolienne, solaire, hydro-électricité, géothermale, biomasse), la biomasse est particulièrement prometteuse.

La biomasse présente plusieurs avantages. Sa faible teneur en soufre et en azote comparée au charbon réduit l'émission des polluants gazeux lors de sa combustion (McKendry, 2002; Balat et *al.*, 2009; Vassilev et *al.*, 2010). La biomasse est considérée comme carbone neutre car le CO_2 dégagé durant sa conversion énergétique par combustion correspond à la quantité de CO_2 absorbée par photosynthèse durant la croissance de la plante. La conversion énergétique de la biomasse s'effectue par des procédés biochimiques et thermochimiques. La carbonisation hydrothermale (HTC) est un procédé prometteur de conversion de la biomasse en matériau solide carboné (55-72% de teneur en carbone) appelé "hydro-char" (Hoekman et *al.*, 2011; Volpe et *al.*, 2015; Xiao et *al.*, 2012). Contrairement aux procédés thermochimiques secs, qui nécessitent une étape de séchage consommatrice d'énergie pour les matériaux organiques humides, le procédé HTC s'effectue en milieu aqueux sans séchage préalable de la biomasse ; elle convient donc parfaitement pour les biomasses à forte teneur en eau. L'absence de l'étape de séchage permet à l'HTC d'atteindre 57% de gain énergétique pour traiter de la biomasse humide à 70% par rapport à son traitement par torréfaction sèche (Benavente et *al.*, 2015).

Les pays d'Europe méditerranéenne et d'Afrique du nord assurent 90% de la production mondiale d'huile d'olive estimée à 2 539 000 t en 2016-2017. Cette production considérable de l'huile d'olive génère des quantités importantes de déchets solides appelés « grignons d'olives » constitués de la pulpe, de noyau et de la peau d'olive. À titre d'exemple, l'Espagne et le Maroc génèrent respectivement 4 000 000 et 420 000 de tonnes de grignons d'olive par an (Alburquerque, 2004). En fonction du mode de trituration, ces déchets peuvent contenir jusqu'à 70% d'humidité. L'eau et l'huile résiduelle accélèrent la rancidité limitant la durée de stockage à l'air libre des grignons d'olive et rendent ainsi difficile leur valorisation directe en combustion. Les grignons d'olive contiennent des substances phytotoxiques et antimicrobiens

tels que les sucres, les acides gras et les phénols (Roig et *al.*, 2006; Roselló-Soto et *al.*, 2015). De ce fait, le déversement non-contrôlé des grignons d'olive près des unités de trituration entraine la pollution du sol et des nappes d'eau souterraine. Dans ce contexte, l'HTC présente une solution élégante pour valoriser les grignons d'olive humides et disponibles dans les régions de production d'huile d'olive. Cette thèse fait partie du projet VERA (Valorisation Énergétique des résidus Agricoles) financé par la région Centre-Val de Loire dont l'ambition est la valorisation énergétique des déchets agricoles et notamment les grignons d'olive dans la région de Meknès-Tafilalet au Maroc. L'objectif du présent travail est la conversion des grignons d'olive d'origine marocaine par HTC en vecteur énergétique solide pour éviter l'effet négatif de son déversement sur l'environnement et fournir une source d'énergie locale. Ainsi, ce sujet d'étude porte sur la compréhension de l'effet des paramètres opératoires sur le procédé HTC et sur les performances énergétiques de l'hydro-char. Le bilan énergétique du procédé HTC est aussi évalué dans ce travail.

Ce manuscrit de thèse est organisé en quatre chapitres:

Le **chapitre 1** consiste en une revue bibliographique des éléments essentiels de façon à mettre en avant l'intérêt que présente la valorisation de la biomasse et plus spécifiquement des grignons d'olive. Parmi les voies de valorisation, la carbonisation hydrothermale est développée et les propriétés de l'hydro-char produit sont détaillées. Les voies possibles de valorisation de l'hydro-char et son potentiel pour la production d'énergie sont présentées. L'influence des conditions opératoires sur la distribution des produits issus de l'HTC et sur les propriétés de l'hydro-char sont aussi abordées. Nous nous intéressons dans la dernière partie de ce chapitre à la présentation des différents modes de production de grignons d'olive sélectionnés dans ce travail ainsi qu'à la composition des grignons d'olive et aux problèmes liés à leur valorisation dans les régions de production d'huile d'olive.

Le **chapitre 2** est dédié à l'élaboration et la caractérisation de l'hydro-char issu de l'HTC des grignons d'olive. Dans un premier temps, les caractéristiques de la matière première utilisée dans ce travail sont étudiées. Le dispositif expérimental et le principe du procédé HTC pour élaborer l'hydro-char sont présentés. Une étude approfondie de l'effet des conditions opératoires sur le procédé HTC des grignons d'olive est présentée avec un intérêt particulier pour les propriétés de l'hydro-char. L'approche des plans d'expériences est appliquée pour optimiser et modéliser le procédé HTC ainsi que pour étudier le comportement thermique de combustion des hydro-chars. L'objectif est de mieux comprendre et analyser de

manière qualitative l'effet des conditions opératoires sur le procédé HTC et sur les propriétés de l'hydro-char.

Le **chapitre 3** se focalise sur le liquide issu de l'HTC des grignons d'olive. L'effet des facteurs choisis sur l'analyse du liquide HTC est modélisé et optimisé par l'application d'un plan de Doehlert. Pour limiter l'impact environnemental néfaste du rejet du liquide HTC dans le milieu naturel, nous avons étudié l'effet de deux procédés de dépollution: l'évaporation sous pression réduite et l'oxydation en voie humide.

Le **chapitre 4** regroupe les étapes et les équations d'estimation du bilan énergétique du procédé HTC globalement afin d'identifier les paramètres les plus influents sur ce bilan. Le procédé HTC est découpé en opérations unitaires avec une présentation détaillée des équations utilisées dans les calculs du bilan énergétique. Les résultats de calculs du bilan énergétique sont ensuite présentés en intégrant les deux modes de traitement du liquide HTC testés dans le chapitre 3 dans les calculs du bilan énergétique du procédé HTC.

En fin de ce manuscrit, nous présentons les conclusions marquantes de ce travail et quelques perspectives concernant la poursuite de la recherche sur la conversion HTC de la biomasse en source d'énergie.

Chapitre I :

Recherche bibliographique

Ce chapitre vise à donner les éléments essentiels à la compréhension du sujet de la thèse. Dans la première partie, la définition et la composition de la biomasse végétale ainsi que les différentes voies de sa valorisation sont décrits. Dans la deuxième partie, les propriétés de l'eau souscritique et supercritique ainsi que les procédés hydrothermaux de conversion de la biomasse sont présentés. Ensuite, nous détaillons la conversion de la biomasse par carbonisation hydrothermale. Nous proposons une description des mécanismes et des étapes de conversion de la biomasse par carbonisation hydrothermale. Les caractéristiques et les voies possibles de la valorisation d'hydro-char sont également abordées. L'influence des conditions opératoires sur les propriétés de l'hydro-char est donnée. Dans la dernière partie, nous nous intéressons aux modes d'extraction d'huile d'olive et plus particulièrement aux déchets d'extraction d'huile d'olive nommés « grignons d'olive » sélectionnés pour la réalisation de ce travail.

I.1. Biomasse, énergie

Biomasse énergie, ou bioénergie, est considérée comme la quatrième source d'énergie (derrière le pétrole, le charbon et le gaz naturel), en participant à environ 14% de la production mondiale d'énergie primaire (Baskar et *al.*, 2012). En 2012, 70% de l'énergie renouvelable mondiale utilisée pour générer la chaleur est issue de la biomasse (IEA, 2015). De plus, la faible teneur de la biomasse en soufre et en azote comparée au charbon réduit l'émission des polluants gazeux lors de sa combustion donc moins de gaz à effet de serre sont émis (McKendry, 2002a; Balat et *al.*, 2009; Vassilev et *al.*, 2010). Enfin, en termes de CO_2, la biomasse est considérée comme carbone neutre. En effet, le CO_2 dégagé durant la conversion énergétique par combustion correspond à la quantité de CO_2 absorbée par photosynthèse au cours de la croissance de la plante.

I.1.1. Définition et composition de la biomasse

L'article 29 de la loi 2005-781 du code de l'énergie en France définit la biomasse comme « la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales, de la sylviculture et des industries connexes ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et ménagers ».

La biomasse lignocellulosique est composée de la lignine, d'hémicellulose et de la cellulose. Ces polymères constituent la fraction organique de la biomasse végétale obtenue à partir des réactions de photosynthèse permettant de produire des hydrates de carbone qui

forment sa structure. Cette réaction transforme 1% de la lumière du soleil absorbée en énergie stockée dans les liaisons chimiques de ces composants (McKendry, 2002a).

D'un point de vue chimique, la biomasse peut être définie comme un hydrocarbure constitué principalement de C, H, O et de N (Balat et *al.*, 2009). Elle contient également des éléments inorganiques tels que: Ca, Mg, K et Si. Les proportions de ces derniers varient en fonction de la nature, de l'origine, de l'âge et des conditions de croissance de la biomasse considérée (type et humidité du sol, ensoleillement…) (McKendry, 2002a; Lee, 2013). Les composants de la biomasse peuvent être classés en éléments majeurs (> 1%), mineurs (0,1-1%) et traces (< 0,1%). Les éléments majeurs sont principalement C, H, N, O, Ca et K tandis que les éléments mineurs incluent Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, et Na. Les éléments traces quant à eux sont Mn, Ti (Vassilev et *al.*, 2010). Le tableau I-1 présente la composition de différents types de biomasses lignocellulosiques.

Tableau I-1: Analyse élémentaire et taux de cendres donnés en pourcentage massique de différents types de biomasse lignocellulosique

Biomasse	Analyse élémentaire (%)					Cendres (%)	Référence
	C	H	N	S	O		
Bois	51,6	6,3	0,0	0,1	41,5	1,0	(McKendry, 2002a)
Pailles	44,9	5,8	0,3	0,1	38,6	4-6	
Marcs de raisin	48,7	5,6	1,7	-	35,9	8,2	(Mäkelä et *al.*, 2017)
Mélange pulpe/peaux d'olive	52,7	5,9	2,7	0,2	35,5	3,1	(Volpe et *al.*, 2015)
Grignons d'olive	56,6	7,4	0,8	<0,1	30,2	5,5	(Benavente et *al.*, 2015)
	49,3	6,7	1,4	0,1	37,2	2,3	(Chiou et *al.*, 2015)

Les constituants organiques de la biomasse lignocellulosique sont la cellulose, l'hémicellulose et la lignine dont la proportion dépend de l'espèce végétale, de l'âge et des conditions de la culture de la biomasse considérée (McKendry, 2002a; Lee, 2013; Chen et *al.*, 2015a). La biomasse contient aussi en faibles proportions les extractibles organiques comme les monomères de sucres (principalement du glucose et du fructose) et les acides aliphatiques (Reza et *al.*, 2014a, 2015). Le tableau I-2 montre la composition macromoléculaire de différents types de biomasse lignocellulosique.

Tableau I-2 : Composition macromoléculaire de différents types de biomasse

Biomasse	Extractibles (%)	Hémicellulose (%)	Cellulose (%)	Lignine (%)	Référence
Bois tendre	3	27	42	28	(Chen et *al.*, 2015a)
Bois dur	3	30	45	20	
Pailles légumineuses	12,0	34,1	28,0	34,0	(Li et *al.*, 2004)
Noyaux d'abricot	5,2	20,8	22,4	51,4	
Coquilles de durian	11,1	13,0	60,4	15 ,4	(Tan et *al.*, 2017)
Pailles	5,6	28,9	30,5	24,4	(Di Blasi et *al.*, 2010)
Grignons d'olive	-	33,9	37,4	28,6	(Chiou et *al.*, 2015)
	2,3	31,2	37,4	26,6	(Branca et *al.*, 2016)

- Cellulose

La cellulose est la substance constitutive de la membrane squelettique des cellules végétales. La figure I-1 montre que la cellulose est un polysaccharide linéaire constitué d'unités de β-D-glucopyranose ayant pour formule chimique $(C_6H_{10}O_5)_n$ (Peterson et *al.*, 2008; Cheng, 2010). En fonction de leurs sources, quelques chaines de cellulose peuvent contenir plus de 15 000 unité de β-D-glucopyranose (Bobleter, 1994; McKendry, 2002a).

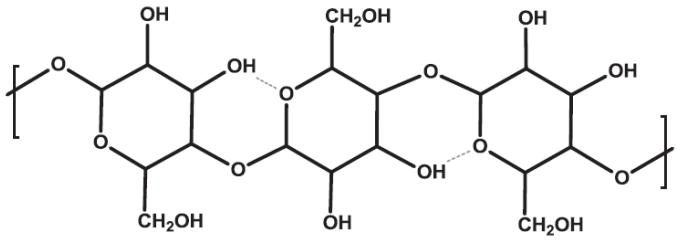


Figure I-1: Structure de la cellulose (Tekin et *al.*, 2014)

- Hémicellulose

Contrairement à la cellulose, qui est un polymère linéaire d'unités de glucose, l'hémicellulose est un polymère hétérogène formé d'unités de monomères composés de sucres tels que: le glucose, le mannose et la xylose (McKendry, 2002a; Cheng, 2010). L'hémicellulose est aussi caractérisée par un faible degré de polymérisation (~200), une structure amorphe et une faible stabilité thermique (Bobleter, 1994; Cheng, 2010; Kambo and Dutta, 2015a). La figure I-2 présente les principaux monomères constituants l'hémicellulose.

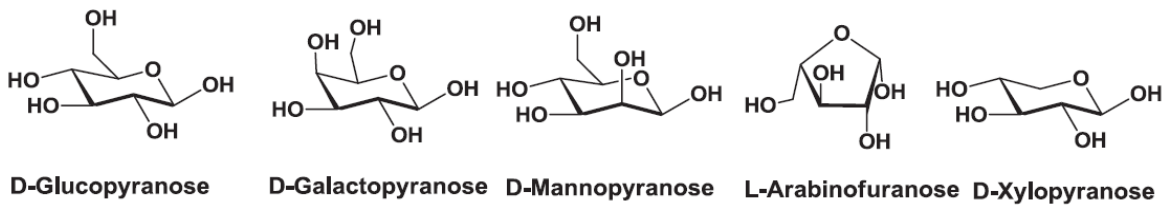


Figure I-2: Principaux monomère constituants l'hémicellulose (Tekin et *al.*, 2014)

- Lignine

La lignine est définie comme étant un polymère aromatique d'unités phényle-propane avec une masse moléculaire qui dépasse 10 000 unités (Peterson et *al.*, 2008; Cheng, 2010). La lignine est en générale constituée de trois monomères phénylpropanoïdes: les alcools *p*-coumarylique, sinapylique et coniférylique (figure I-3). La nature des monomères dépend de degré de méthoxylation des noyaux aromatiques.

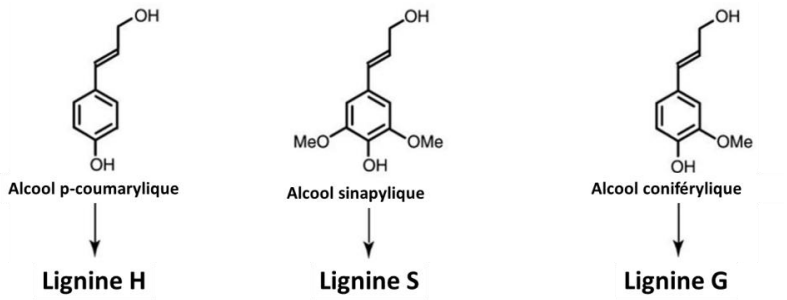


Figure I-3: Principaux monomères constituant la lignine (Wertz, 2015)

I.1.2. Modes de conversion de la biomasse

La conversion énergétique de la biomasse s'effectue par des conversions biochimique et thermochimique (figure I-4). Les procédés biochimiques incluent la fermentation et la digestion anaérobie pour produire respectivement l'éthanol et le biogaz. Les conversions thermochimiques peuvent être classées en deux catégories: (i) procédés secs (combustion, gazéification et pyrolyse), et (ii) procédés hydrothermaux (gazéification, liquéfaction, carbonisation). La combustion génère de l'énergie thermale (chaleur) alors que la gazéification, la pyrolyse et le traitement hydrothermal décomposent la biomasse en combustibles solide, liquide et gazeux.

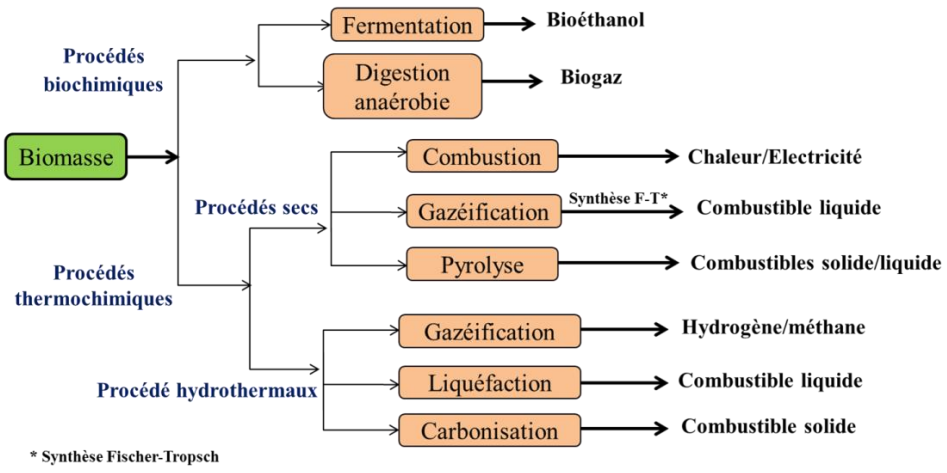


Figure I-4: Principales voies de conversion énergétique de la biomasse en différents formes de combustibles

Le choix du procédé de conversion énergétique de la biomasse s'effectue en fonction de plusieurs facteurs: la nature de la biomasse, la forme d'énergie souhaitée, les normes environnementales et le contexte économique (McKendry, 2002b). Une biomasse lignocellulosique à forte teneur en eau se prête d'avantage à une conversion hydrothermale alors les procédés thermochimiques secs font appel à des biomasses moins humides (< 50%) (McKendry, 2002a, 2002b; Cheng, 2010; Ruiz et *al.*, 2013b). La norme française **NF Biocombustible Solides** exige un taux d'humidité inférieur à 15% pour l'utilisation des granulés de bois et agricoles en combustion. Dans le cas de gazéification, le taux d'humidité de la biomasse combustible est compris entre 10% et 15% et inférieur à 10% dans le cas de la pyrolyse (Ruiz et *al.*, 2013b; Chen et *al.*, 2015a). Dans la suite de cette section, les différentes voies de valorisation de la biomasse sont développées.

I.1.2.1) Procédés de conversion biochimique

Les deux principaux procédés de conversion biochimique de la biomasse sont la fermentation et la digestion anaérobie. La fermentation consiste à la transformation de l'amidon des biomasses en sucres sous l'action des enzymes avant que les levures transforment le sucre en éthanol. Le résidu solide peut être utilisé en alimentation animale ou comme combustible en combustion et en gazéification. Ce procédé est largement utilisé pour les résidus de la culture des plantes sucrières (cannes à sucre, betteraves sucrières,…) et d'amidon (maïs, blé,...).

La digestion anaérobie est la conversion de la matière organique directement en un gaz nommé « biogaz » sous l'action des bactéries. Ce procédé est largement utilisé pour traiter les déchets organiques à fort taux d'humidité (80-90%) sans apport supplémentaire d'énergie pour le séchage de la biomasse. Le biogaz produit est un mélange de méthane (50-80%.vol) et de dioxyde de carbone (20-45%.vol) contenant des faibles quantités de sulfure d'hydrogène (0,4%.vol) (McKendry, 2002b; Poitrat, 2009; Christoforou and Fokaides, 2016). Le biogaz produit peut être injecté directement dans le réseau de gaz, brûlé dans des chaudières pour fournir de la vapeur aux industriels proches ou destiné à alimenter les générateurs électriques et les véhicules (exemple : bus urbain) (McKendry, 2002b; Damien, 2008).

Le temps de séjour très long (16-45 jours) et la limitation de conversion de la biomasse lignocellulosique sont les principaux inconvénients des procédés biochimiques. En effet, la conversion de la biomasse lignocellulosique est plus complexe car les macromolécules de polysaccharides nécessitent préalablement une hydrolyse acide ou un traitement hydrothermal pour améliorer leur solubilité (Braguglia et *al.*, 2018; Paudel et *al.*, 2017; Paul and Dutta, 2018). Pour le biogaz, une étape de purification pour éliminer le CO_2 et l'H_2S est nécessaire afin de répondre aux exigences de pureté des différentes voies de valorisation de biogaz.

I.1.2.2) Procédés de conversion thermochimique

Les procédés thermochimiques se basent sur une conversion de la biomasse par effet de la chaleur en énergie thermale (chaleur) ou en combustibles solide, liquide et gazeux. Ils incluent les procédés thermochimiques secs (combustion, pyrolyse et gazéification) et les procédés hydrothermaux (gazéification, liquéfaction, carbonisation).

- **Combustion**

La combustion est une réaction d'oxydation exothermique qui se déroule en excès d'oxygène permettant de convertir l'énergie stockée dans les liaisons chimiques des composants de la biomasse en énergie thermique (chaleur). Les gaz chauds (vapeur d'eau, CO_2) sont produits à des températures comprises entre 800°C et 1000°C. Ce procédé convient aux biomasses d'un taux d'humidité inférieur à 15% (tableau I-3). Au sein d'une chaudière, l'énergie calorifique des gaz chauds produits est récupérée instantanément par refroidissement *via* un échangeur thermique. Cette étape permet de produire de la vapeur d'eau pressurisée et surchauffée pour alimenter les turbines à vapeur pour la production d'électricité ou pour

l'injecter dans les réseaux de chauffage urbain ou industriel (McKendry, 2002b; Hazi and Antonini, 2004).

Les principaux inconvénients de la combustion de la biomasse sont l'émission des polluants atmosphérique (poussière, métaux lourds …) et les propriétés de la biomasse qui doivent répondre aux normes exigées pour l'utilisation des biocombustibles solides. Le tableau I-3 liste les exigences de la norme française **NF Biocombustibles Solides** pour l'utilisation des biocombustibles solides.

Tableau I-3 : Norme française **NF Biocombustibles solides**

		Granulés de bois			Granulés agricoles	
		Qualité haute performances	Qualité standard	Qualité industrielle	Qualité haute performance	Qualité industrielle
Taux d'humidité (%)		≤ 10	≤ 10	≤15	≤15	≤15
Taux de cendres (%)		≤ 0,7	≤ 1,5	≤ 3	≤ 5	≤ 7
Pouvoir calorifique ($MJ.kg^{-1}$)		≥ 16,5	≥ 16,5	≥ 15,4	≥ 15,8	≥ 14,9
Impuretés						
N (%)		≤ 0,3	≤ 0,3	≤ 0,5	≤ 1,5	≤ 2
S (%)		≤ 0,05	≤ 0,08	≤ 0,08	≤ 0,2	≤ 0,2
Cl (%)		≤ 0,03	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,2	≤ 0,3
Composés inorganiques ($mg.kg^{-1}$)	As	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1
	Cd	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5
	Cr	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10
	Cu	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 40	≤ 40
	Pb	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10
	Ni	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 15	≤ 15
	Zn	≤ 100	≤ 100	≤ 100	≤ 60	≤ 60

- **Gazéification**

La gazéification est la conversion de la biomasse peu humide (10-15%) en un vecteur énergétique gazeux (gaz synthétique: syngaz) par oxydation partielle (oxygène, air, vapeur d'eau) à hautes températures (800-900°C) (McKendry, 2002b; Qian et *al.*, 2015; Ruiz et *al.*, 2013b). Les principales réactions sont les suivantes (Lang, 2016; Puig-Arnavat et *al.*, 2010):

Réactions		**Enthalpie à 298K ($kJ.mol^{-1}$)**
Conversion du gaz à l'eau	$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$	-41,1
Réaction de Boudouard	$2CO \rightleftarrows C + CO_2$	-172,3
Formation de méthane	$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4$	-74,3

Le pouvoir calorifique du syngaz produit varie entre 4 et 14 $MJ.Nm^{-3}$ (Qian et *al.*, 2015). Les gaz produits (CO, CO_2, CH_4, H_2) peuvent être brûlés ou utilisés pour l'alimentation des moteurs et des turbines à gaz (McKendry, 2002b). Ce mélange de gaz est aussi utilisé comme

matière première pour la synthèse des carburants liquides *via* le procédé catalytique Fischer-Tropsch comme suit (Ding et *al.*, 2013):

$$\text{(i) } nCO + 2nH_2 \rightarrow (\text{─}CH_2\text{─})_n + nH_2O, \text{ (ii) } CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

Le frein technologique majeur à la commercialisation de la gazéification est la présence des goudrons (50-200 mg.Nm^3) dans le syngaz qui peuvent compromettre sa valorisation. La présence des goudrons (éthyle benzène, toluène, benzène) est responsables de l'encrassement des dispositifs de la conversion du syngaz en énergie électrique (moteur thermique, turbines à gaz…) (Observ'ER and Cirad, 2001; Hervy, 2016).

- **Pyrolyse**

La pyrolyse consiste à chauffer la biomasse à faible teneur en humidité (< 10%) à des températures modérées en milieu inerte, ce qui conduit à l'évaporation de l'eau et à la libération progressive des substances volatiles (Cheng, 2010; Neves et *al.*, 2011; Chen et *al.*, 2015a). La biomasse est décomposée en trois phases: liquide (huile), solide (char) et gazeuse. Le tableau I-4 montre que la technologie et la distribution des produits de pyrolyse dépendent de la vitesse de chauffe et du temps de séjour.

Tableau I-4: Rendement des produits issus de la pyrolyse du bois sous différentes conditions opératoires (Balat et *al.*, 2009; Bridgwater, 2012)

Technologie de pyrolyse	Lente	Intermédiaire	Rapide
Température (°C)	300-700	600-1000	
Vitesse de chauffe (°C.min^{-1})	6-60	600-1200	
Temps de séjour (s)	300-1800	10-20	0,5-10
Rendement massique (%)			
Char	20-35	15-20	5-15
Gaz	15-35	20-30	10-15
Huile pyrolytique	15-30	50-60	65-75

La proportion du gaz de pyrolyse (CO, CO_2, CH_4, H_2…) varie en fonction de la nature de la biomasse et des conditions opératoires (température, vitesse de chauffage). Les gaz produits peuvent être brûlés pour autoalimenter le procédé de pyrolyse. L'huile de pyrolyse est constituée d'un mélange complexe d'hydrocarbures (benzène, toluène, éthyle benzène, xylène…) (Weerachanchai et *al.*, 2011). L'huile pyrolytique peut être utilisée comme combustible dans les chaudières et les moteurs pour la production d'électricité et son utilisation dans les raffineries est également envisagée. La stabilité thermique, la composition

hétérogène et la teneur en oxygène restent les principaux verrous à la valorisation d'huile de pyrolyse (Observ'ER and Cirad, 2001; McKendry, 2002b).

La pyrolyse lente à des températures modérées (< 500°C) produit un solide riche en carbone (78-89% en carbone). La libération de l'eau et de la matière volatile au cours de la pyrolyse augment la proportion de la matière minérale intrinsèque de la biomasse dans le char produit. Le char peut être considéré comme combustible s'il ne contient pas trop d'éléments minéraux (cf. tableau I-3) (Lee et *al.*, 2013; Missaoui et *al.*, 2014). La présence importante de cendres peut présenter des problèmes de mise en œuvre tels que l'encrassement et la corrosion d'équipements de combustion et de gazéification.

- **Procédés hydrothermaux**

Contrairement aux procédés thermochimiques secs, qui nécessitent une étape de séchage consommatrice d'énergie, les procédés hydrothermaux sont basés sur la conversion de la biomasse en phases liquide, solide (hydro-char) et gazeuse en milieu aqueux sans séchage préalable de la biomasse ainsi ils conviennent pour les biomasses à fort taux d'humidité. En fonction des conditions opératoires (température, pression), il existe trois procédés de conversion hydrothermale de la biomasse humide: (i) carbonisation hydrothermale, (ii) liquéfaction hydrothermale et (iii) gazéification hydrothermale.

Pour comprendre les procédés de conversion hydrothermale de la biomasse, il est essentiel de connaître le changement du comportement de l'eau pure en fonction de la température et de la pression. Dans la suite de ce chapitre, nous présentons les propriétés de l'eau pure avant d'aborder les différents procédés de la conversion hydrothermale de la biomasse humide.

I.2. Eau souscritique et supercritique

Aux conditions normales de pression et de température, l'eau pure existe sous trois états physiques: solide, liquide ou gazeux. L'eau pure a la particularité de présenter une courbe d'équilibre solide-liquide de pente négative lors d'augmentation de la température. La figure I-5 présente le diagramme d'état de l'eau pure.

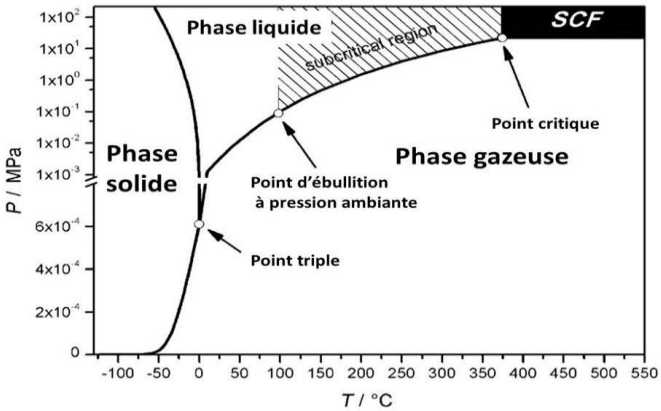


Figure I-5: Diagramme d'état de l'eau pure

Sous les conditions isochores, la courbe d'équilibre liquide-gaz augmente avec l'augmentation de la température et admet une limite au point critique dont la pression est égale à 22,1 MPa (T_C = 374°C). À l'approche de point critique, les propriétés des phases liquide et gazeuse sont de plus en plus semblables puis deviennent identiques au point critique. Par ailleurs, les propriétés de l'eau deviennent très sensibles à la variation de pression et de température. Au-delà de point critique, l'eau est à l'état supercritique. L'eau souscritique est définie comme étant l'eau préchauffée à des températures supérieures à son point d'ébullition à pression atmosphérique et en dessous de sa pression et sa température critiques (Pavlovič et *al.*, 2013). Le tableau I-5 montre l'influence de la variation de pression et de température sur les propriétés de l'eau pure.

Tableau I-5 : Propriétés de l'eau pure en fonction de la pression et de la température (Toor et *al.*, 2011)

	Eau				
	Normale	Souscritique		Supercritique	
Température (°C)	25	250	350	400	400
Pression (MPa)	0,1	5	25	25	50
Viscosité dynamique, η ($m.Pa.s^{-1}$)	0,89	0,11	0,06	0,03	0,07
Constante diélectrique, ε ($F.m^{-1}$)	78,5	27,1	14,07	5,9	10,5
Produit ionique, pK_w	14,0	11,2	12,0	19,4	11,9

L'évolution des principales propriétés de l'eau (viscosité, constante diélectrique, produit ionique) en fonction de la température et de la pression sont détaillées dans les sections suivantes.

I.2.1. Viscosité

La figure I-6 montre l'évolution de la viscosité dynamique de l'eau pure en fonction de la température à 24 MPa. La viscosité dynamique diminue fortement avec l'augmentation de

la température. Elle diminue de 1 mPa.s^{-1} à pression et température ambiantes aux alentours de 0,1 mPa.s^{-1} à 24 MPa et 250°C. Au-delà de 500°C, la viscosité dynamique devient peu sensible à la variation de la température et de la pression. Du point de vue du procédé, la diminution de la viscosité dynamique du milieu réactionnel implique une résistance moindre à l'écoulement du fluide. Une faible viscosité de l'eau souscritique fournit un coefficient de transfert élevé permettant d'accélérer les réactions de décomposition hydrothermale de la biomasse (Loppinet-Serani et *al.*, 2008; Möller et *al.*, 2011).

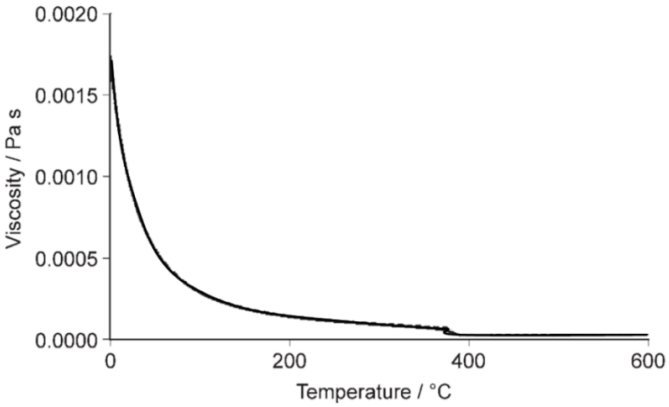


Figure I-6: Évolution de la viscosité de l'eau pure en fonction de la température à 24 MPa (Loppinet-Serani et *al.*, 2008)

I.2.2. Constante diélectrique

La figure I-7 présente l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température à 25 MPa avec les correspondances de solvants organiques.

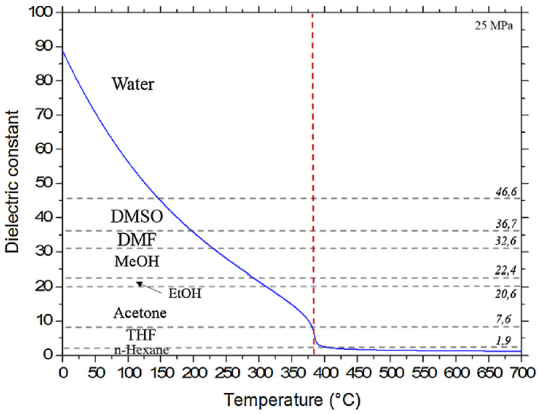


Figure I-7: Évolution de la constante diélectrique de l'eau pure en fonction de la température à 25 MPa (Voisin et *al.*, 2017)

Dans la zone souscritique de l'eau, la constante diélectrique dépend fortement de la pression et de la température. Elle diminue de 78,5 F.m^{-1} sous conditions ambiantes de température et de pression à environ 27,1 F.m^{-1} à 250°C et 5 MPa (Toor et *al.*, 2011).

L'évolution de la constante diélectrique de l'eau pure la transforme d'un fluide polaire très hydrogéné avec une haute capacité de dissolution des sels en un solvant peu polaire dont les composés organiques de la biomasse sont plus solubles (Peterson et *al.*, 2008; Möller et *al.*, 2011; Toor et *al.*, 2011). Le comportement diélectrique de l'eau souscritique à 200°C, 300°C et à 370°C est respectivement similaire à celui de méthanol, d'acétone et du chlorure de méthylène à pression et température ambiantes (Kambo and Dutta, 2015a). Dans la zone supercritique, les gaz permanents légers (CO, CO_2, O_2, N_2) sont entièrement miscibles dans l'eau supercritique donnant lieu à des réactions de fragmentation des liaisons radicaux libres C-C lors des réactions de pyrolyse et/ou de gazéification des composants organiques de la biomasse avec ces gaz (Pavlovič et *al.*, 2013).

I.2.3. Produit ionique

L'évolution de la valeur absolue du logarithme de produit ionique en fonction de la température à 25 MPa est présentée dans la figure I-8.

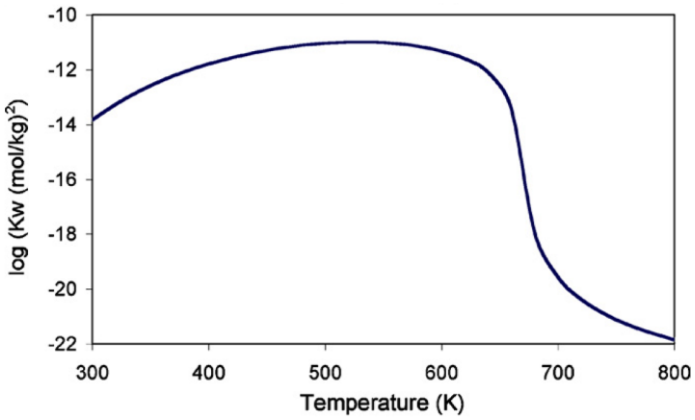


Figure I-8 : Évolution du logarithme de produit ionique de l'eau pure en fonction de la température à 28 MPa (Savage, 2009)

Le produit ionique ou la constante d'ionisation K_w est la constante d'équilibre associée à l'équation d'autoprotolyse de l'eau. Elle est définie comme étant le produit du couple acido-basique $[H_3O^+] \times [OH^-]$. La constante d'équilibre d'ionisation est indépendante de l'état initial (concentration initiale) et ne dépend que de la température (Peterson et *al.*, 2008). Le produit ionique augmente généralement de trois ordres de grandeur avec la température dans la zone souscritique. Il passe de 10^{-14} sous pression et température ambiantes à $10^{-11,5}$ à 200°C et 25 MPa. Il atteint sa valeur maximale de 10^{-11} à 300°C et 28 MPa (Akiya and Savage, 2002; Savage, 2009; Toor et *al.*, 2011). La concentration élevée de $[H_3O^+]$ et de $[OH^-]$ est un moyen efficace permettant à l'eau pure de devenir un précurseur des catalyseurs acido-basiques

(Kruse and Dinjus, 2007; Pavlovič et *al.*, 2013). Dans ce cas, les réactions ioniques comme l'hydrolyse de la cellulose en monomères et la déshydratation des hydrates de carbone sont favorisées (Möller et *al.*, 2011; Toor et *al.*, 2011).

La combinaison des propriétés de l'eau souscritique lui donne un intérêt marquant en tant que milieu réactionnel pour la conversion hydrothermale de la biomasse. Les différents procédés de conversion de la biomasse dans l'eau souscritique et supercritique sont développés dans la section suivante.

I.2.4. Procédés hydrothermaux

Les procédés hydrothermaux exploitent les propriétés de l'eau souscritique et supercritique en tant que réactif, solvant et catalyseur pour convertir la biomasse en différents produits (solide, liquide et gaz). En effet, la diminution de la constante diélectrique améliore la solubilité des composés organiques de la biomasse dans l'eau quant à la constante d'ionisation maximale de l'eau favorise les réactions catalysées acido-basiques.

Les principaux procédés hydrothermaux sont: la gazéification hydrothermale (HTG) dans la zone supercritique de l'eau, la liquéfaction hydrothermale (HTL) et la carbonisation hydrothermale (HTC) dans la zone souscritique de l'eau.

I.2.4.1) Gazéification hydrothermale (HTG)

La gazéification hydrothermale (HTG) décompose 17% à 92% de la biomasse humide en gaz composé d'H_2, CO_2, CH_4, CO et de C_2-C_4 (éthane, éthylène, propane, butane) (Akgül et *al.*, 2014; Güngören Madenoğlu et *al.*, 2014). Un résidu solide (2-40%) et une phase liquide (5-32%) contenant des acides carboxyliques, des furfurals, des aldéhydes, des cétones et des phénols sont aussi des sous-produits de l'HTG de la biomasse (Akgül et *al.*, 2014; Üremek Cengiz et *al.*, 2016). L'HTG se déroule dans la zone supercritique de l'eau entre 400-600°C à hautes pressions (20-43 MPa) pour des temps de réaction compris entre 15 et 60 min (Acelas et *al.*, 2014; Üremek Cengiz et *al.*, 2016). Le rendement et la composition des gaz issus de l'HTG de la biomasse dépendent de la nature de la biomasse et des conditions opératoires (température, temps de réaction). À titre d'exemple, l'augmentation de la température favorise la production d'H_2. Güngören Madenoğlu et *al.* (2014) et Tekin et *al.* (2014) ont rapporté que l'ajout des catalyseurs comme le Ni, le Rh, les sels alcalins (Na, K) et le K_2CO_3 réduit la formation du résidu solide et des goudrons mais améliore le rendement du gaz. Les réactions

de l'HTG de la biomasse humide peuvent être résumées comme suit (Acelas et *al.*, 2014; Güngören Madenoğlu et *al.*, 2014; Lang, 2016):

Réactions		**Enthalpie à 298K (kJ.mol^{-1})**
Vaporeformage	$CH_4 + H_2O \rightleftarrows 3H_2 + CO$	206,1
Conversion du gaz à l'eau	$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$	-41,1
Formation de méthane	$CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O$	-206,1

Des réactions d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation se produisent aussi au cours du processus d'HTG de la biomasse (Acelas et *al.*, 2014; Tekin et *al.*, 2014). Les gaz issus de l'HTG de la biomasse sont utilisés pour la génération de l'électricité, les piles à combustible ou bien en synthèse chimique. La corrosion et la précipitation des sels minéraux dans les installations supercritiques, la cinétique et la thermodynamique complexes représentent les principaux freins à une application potentielle du processus HTG pour la production d'énergie propre (Yu Wu, 2012; Boutin and Ruiz, 2013).

I.2.4.2) Liquéfaction hydrothermale (HTL)

La liquéfaction hydrothermale (HTL) se déroule dans la zone souscritique de l'eau entre 250°C et 374°C à des pressions comprises entre 4 à 22 MPa durant 5 à 60 min (Mørup et *al.*, 2012; Elliott et *al.*, 2015; Gollakota et *al.*, 2017). L'HTL transforme 5% à 61% de la biomasse humide en un produit liquide appelé « bio-huile » constitué des composants solubles dans l'eau comme les acides, les alcools, les cétones cycliques, les phénols et les naphtols (Mørup et *al.*, 2012; Elliott et *al.*, 2015; Gollakota et *al.*, 2017). La récupération de la bio-huile s'effectue par extraction liquide-liquide avec de l'hexane. Un résidu solide (20-49%) et une phase gazeuse (15-30%), composée essentiellement de CO_2 et de CO, sont aussi les sous-produits de l'HTL de la biomasse (Xiu et *al.*, 2010; Beauchet et *al.*, 2011).

Afin de minimiser la production du résidu solide et d'améliorer la qualité de la bio-huile en termes de teneur en oxygène, des catalyseurs comme le Ni de Raney et le m-ZrO2 peuvent être utilisés (Beauchet et *al.*, 2011; Mørup et *al.*, 2012). L'ajout des catalyseurs favorise les réactions de condensation en milieu basique qui peuvent former la bio-huile au lieu des réactions de polymérisation catalysées en milieu acide pour former le résidu solide (Elliott et *al.*, 2015). Les propriétés physico-chimiques de la bio-huile dépendent de la nature de la biomasse humide et des conditions opératoires (température, durée de traitement, catalyseur). Le tableau I-6 montre l'influence de la nature de la biomasse et des conditions opératoires sur le pouvoir calorifique supérieur, le teneur en oxygène et le rendement massique en bio-huile.

Tableau I-6 : Pouvoir calorifique supérieur et rendement en bio-huile de l'HTL de différents types de biomasse

Biomasse	Conditions opératoires			Bio-huile (%)	PCS ($MJ.kg^{-1}$)	O (%)	Référence
	T (°C)	t (min)	Catalyseur				
Mélange pailles/ herbes/bois	330, 380	15	-	18-32	30-32	19-16	(Beauchet et *al.*, 2011)
			Ni de Raney	17-28	35-36	13-10	
Micro-algues Desmodesmus	375	5	-	49	35	10	(Chen et *al.*, 2015b)
Microcytis viridis	340	30	Na_2CO_3	33	31	20	

La bio-huile issue de l'HTL de la biomasse peut être brulée ou bien utilisée dans les raffineries en raison de son PCS élevé (Chen et *al.*, 2015b; Elliott et *al.*, 2015). Le principal inconvénient de la bio-huile est sa viscosité élevée (> 10^5 m.MPa.s^{-1}) (Xiu et *al.*, 2010; Toor et *al.*, 2011). Une viscosité élevée est l'origine des problèmes de pompage dans un procédé à grande échelle comme le procédé du raffinage et présente une barrière pour la valorisation commerciale (carburant pour les voitures) de la bio-huile. Les concentrations élevées d'azote (4%) et de soufre (0,5%) affectent négativement les propriétés de combustion de la bio-huile à cause des émissions de NO_x et SO_x (Tekin et *al.*, 2014; Elliott et *al.*, 2015). Enfin, la bio-huile peut être utilisée dans les raffineries à condition que ces caractéristiques soient celles du bio-pétrole (teneur oxygène < 6%, H/C >1,5) (Beauchet et *al.*, 2011).

Tekin et *al.* (2014) ont rapporté que l'HTL de la biomasse se déroule en trois étapes principales: (i) dépolymérisation des macromolécules constituants la biomasse par hydrolyse, (ii) dégradation des monomères produits par des réactions de décarboxylation et de déshydratation, et (iii) recombinaison des fragments avec des réactions de condensations. La figure I-9 montre les différentes voies réactionnelles de la gazéification et de la liquéfaction hydrothermales d'un composant représentant de la biomasse lignocellulosique (cellulose).

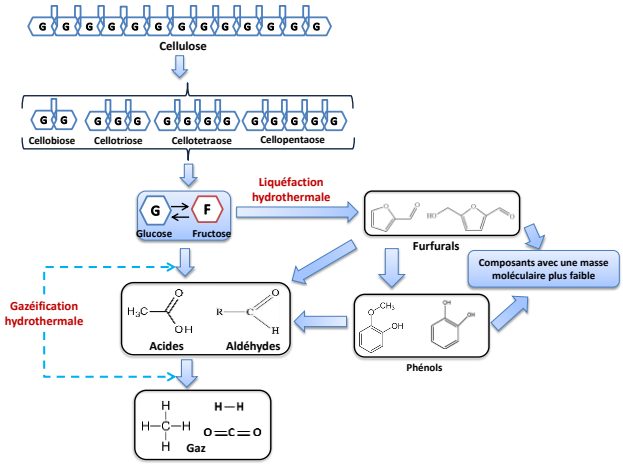


Figure I- 9: Voies réactionnelles de la gazéification et de la liquéfaction hydrothermale de la cellulose (Traduit de (Lachos-Perez et *al.*, 2015))

I.2.4.3) Carbonisation hydrothermale (HTC)

La carbonisation hydrothermale (HTC) de la biomasse se déroule dans le domaine souscritique de l'eau entre 180°C et 250°C durant quelques minutes à plusieurs heures. La pression est autogène à la pression de vapeur saturante de l'eau et des gaz produits au cours de processus HTC (Hoekman et *al.*, 2011; Libra et *al.*, 2011; Pala et *al.*, 2014; Benavente et *al.*, 2015; Basso et *al.*, 2015a; Saqib et *al.*, 2015; Álvarez-Murillo et *al.*, 2015). Le processus HTC permet de dégrader la biomasse humide jusqu'à 86% en matériau solide stable et carboné (55-72% teneur en carbone), similaire au lignite, appelé « hydro-char » avec un pouvoir calorifique élevé (21 à 31 $MJ.kg^{-1}$) (Vassilev et *al.*, 2010; Álvarez-Murillo et *al.*, 2015; Hitzl et *al.*, 2015; Volpe et *al.*, 2015; Wilk and Magdziarz, 2017; Libra et *al.*, 2011; Yan et *al.*, 2009; Benavente et *al.*, 2015; Xiao et *al.*, 2012).

Dans le domaine de l'HTC (180-250°C), la constante diélectrique et le produit ionique de l'eau sont respectivement 28-40 $F.m^{-1}$ et $10^{-11,6}$-10^{-11} favorisant la solubilisation des composés organiques de la biomasse et les réactions catalysées acido-basiques. En effet, l'eau se comporte comme un solvant, un catalyseur et un réactif favorisant la décomposition de la biomasse en hydro-char, liquide et en gaz.

Pendant près d'un siècle, l'HTC a été utilisée pour simuler la formation naturelle du charbon avant qu'elle soit introduite dans le domaine de la recherche par Bergius en 1913 qui reçut en 1931 avec Carl Bosch le prix Nobel de chimie (Funke and Ziegler, 2010). Le procédé a été réactualisé par le Prof. Antonietti de l'institut de recherche Max-Planck à Potsdam en Allemagne (Titirici et *al.*, 2006).

L'HTC implique la décomposition et la carbonisation de la biomasse à forte teneur en eau, comme les grignons d'olive utilisés dans le cadre de cette étude dont le taux d'humidité peut atteindre 70% (International Olive Council, 2006). Plusieurs études ont rapporté qu'il est possible d'obtenir un gain énergétique aux alentours de 50% par l'application de l'HTC pour la conversion énergétique de la biomasse à fort taux d'humidité comparée à d'autres voies de prétraitement comme la torréfaction qui nécessite une étape de séchage (Bach et *al.*, 2013; Pala et *al.*, 2014; Benavente et *al.*, 2015). Selon Pala et *al.* (2014) et Kambo et Dutta (2015), l'HTC réduit la teneur de l'hydro-char en matière inorganique par déminéralisation de la biomasse au cours de processus HTC contrairement à la pyrolyse qui augmente généralement le taux de cendre du char par rapport à la biomasse initiale.

Le tableau I-7 récapitule les travaux réalisés sur l'HTC de différents types de biomasses lignocellulosiques. Il est important de souligner que les conversions par HTC des matériaux non-lignocellulosiques comme les déchets solides municipaux (Hwang et *al.*, 2012), les boues des stations d'épurations (Parshetti et *al.*, 2013a; Xu and Jiang, 2017), les eaux usées (Poerschmann et *al.*, 2013), les algues (Hoekman et *al.*, 2011) et les déchets hospitaliers (Shen et *al.*, 2017) ont été aussi étudiées dans la littérature.

Tableau I-7 : HTC de différents types de biomasse lignocellulosique

Biomasse	Réacteur	T (°C)	Durée de traitement	Rapport biomasse/eau	Références
Mélange bois de pin/sapin	2 L, agité	215-295	5-60 min	1/5	(Hoekman et *al.*, 2011)
Miscanthus	1 L, agité	180-220	2-12 h	1/10	(Wilk and Magdziarz, 2017)
Bois de bambou	2 L, non-agité	220-300	1 h	1/10	(Yan et *al.*, 2017)
Grignons d'olive Déchets d'industrie agroalimentaire	1 L, non-agité	200-250	2-24 h	2/5	(Benavente et *al.*, 2015)
Noyaux d'olive	0,2 L, non-agité	150-250	3,2-36,8 h	1/30-1/9	(Álvarez-Murillo et *al.*, 2015)
Mélange de pulpe/peau d'olive	50 ml, non-agité	120-250	30 min	1/14-1/4	(Volpe and Fiori, 2017)
Marcs de raisin	0,5 L, non-agité	180-260	30 min	1/3	(Mäkelä et *al.*, 2017)

I.2.4.3.1) Chimie de la conversion de la biomasse par HTC

Les réactions chimiques de décomposition par HTC de la biomasse lignocellulosique sont mentionnées dans la littérature mais un nombre limité de travaux ont fait l'objet d'études approfondies. Le détail de la cinétique chimique et des voies de transfert est actuellement inconnu à l'exception du glucose et de cellulose (Funke and Ziegler, 2010; Sevilla and Fuertes, 2009a; Kambo and Dutta, 2015a).

Ruiz et *al.* (2013a) ont rapporté deux voies de formation d'hydro-char: (A) à partir des composés issus de la lignine *via* une conversion solide-solide directe de la biomasse (hydro-char primaire c.-à-d. biomasse non-solubles/hydro-char poly-aromatique), (B) à partir des hydrates de carbone et de la cellulose *via* une polymérisation ou une condensation des monomères non-dissouts issus de la décomposition de la biomasse (hydro-char secondaire/coke c.-à-d. produit de la polymérisation).

La figure I-10 montre une représentation simplifiée du processus chimique de décomposition par HTC d'un composant représentant de la biomasse lignocellulosique

(cellulose). Les monomères produit l'hydro-char *via* les réactions de voie A alors que la lignine produit l'hydro-char par la voie B. Une description détaillée du mécanisme réactionnel et des étapes du processus HTC est donnée plus tard dans ce chapitre.

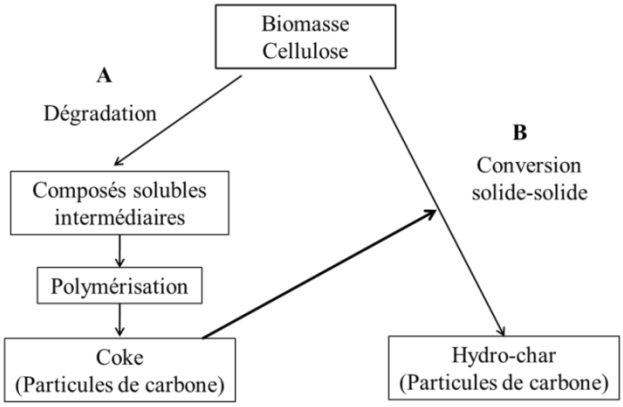


Figure I-10: Représentation simplifiée du processus chimique de la décomposition de la cellulose par HTC (traduit de (Dinjus et *al.*, 2011))

Sous les conditions d'HTC (180-250°C), l'eau souscritique devient un milieu réactionnel d'une série complexe de réactions chimiques de décomposition hydrothermale de la biomasse lignocellulosique. Elle inclut l'hydrolyse, la déshydratation, la décarboxylation, l'aromatisation, la condensation, la dépolymérisation et la synthèse chimique de type Fischer-Tropsch (Funke and Ziegler, 2010; Libra et *al.*, 2011; Pavlovič et *al.*, 2013; Pala et *al.*, 2014; Kambo and Dutta, 2015a). Ce mécanisme est essentiel pour éliminer l'oxygène et l'hydrogène et préserver la matrice carbonée de la biomasse dans l'hydro-char. La teneur en carbone de ce dernier est plus élevée que la biomasse brute avec un pouvoir calorifique supérieur élevé (21-31 $MJ.kg^{-1}$) (Álvarez-Murillo et *al.*, 2015; Volpe and Fiori, 2017; Wilk and Magdziarz, 2017) similaire à la tourbe (18,2 $MJ.kg^{-1}$), au lignite (25 $MJ.kg^{-1}$) et au charbon sous-bitumineux (28,7 $MJ.kg^{-1}$) (Gao et *al.*, 2016; Kim et *al.*, 2017).

I.2.4.3.2) Produits issus de l'HTC de la biomasse lignocellulosique

L'HTC génère trois phases: solide (hydro-char), liquide et gazeuse. À l'heure actuelle, la plupart des travaux sur la conversion de la biomasse par HTC se focalisent sur la quantification et l'étude des propriétés de l'hydro-char alors que les données sur les phases liquide et gazeuse sont limitées. Le tableau I-8 montre l'effet de la nature de la biomasse et des conditions opératoires sur la répartition des produits de l'HTC.

Tableau I-8 : Rendement donné en pourcentage massique des produits solide, liquide et gazeux issus de l'HTC de différents types de biomasse lignocelullosique

Biomasse	Hydro-char (%)	Liquide HTC (%)	Gaz (%)	T (°C)	Durée traitement	Référence
Marc de raisin	80-50	-	2-9	180-250	1-8 h	(Basso et *al.*, 2015a)
Bois à encens	83-63	14-9	9-20	200-260	5 min	(Yan et *al.*, 2010)
Mélange bois sapin/pin	64-50	13-12	8-13	215-255	30 min	(Hoekman et *al.*, 2011)
Mélange pulpe/peau d'olive	84-56	14-38	2-6	180-250	30 min	(Volpe and Fiori, 2017)

- Produit gazeux

Les gaz non-condensables issus de l'HTC de la biomasse sont composés majoritairement de CO_2 (> 90%.mol) et de CO (3-8%.mol) alors que le reste est composé d'H_2 et de CH_4 (Basso et *al.*, 2015a). Lu et *al.* (2013) ont rapporté que des hydrocarbures légers (éthylène, l'éthane, propène, butane) sont présents en traces dans le gaz issu de l'HTC de la cellulose. Les travaux de Hoekman et *al.* (2011) sur l'HTC d'un mélange de bois de sapin et de pin ont montré que le rapport CO_2/H_2O est compris entre 0,2 et 0,3. Ce résultat montre que l'HTC est dominée par des réactions de déshydratation pour éliminer l'oxygène sous formes d'eau. Par ailleurs, la formation de dioxyde de carbone montre que la décarboxylation se produisait aussi pour éliminer l'oxygène (Funke and Ziegler, 2010; Lu et *al.*, 2013).

Le tableau I-8 montre que la production globale du gaz varie entre 2% et 20% en fonction de la nature de la biomasse et des conditions opératoires. L'étude de Basso et *al.* (2015a) sur l'HTC des marcs de raisin a montré que la production du gaz augmente de 2% à 9% avec l'augmentation de la température de 180°C à 250°C. À des températures élevées, les réactions de décarboxylation sont plus fortes ce qui entraine une décomposition plus importante du solide en faveur de la production des gaz (Basso et *al.*, 2015a, 2016).

Hoekman et *al.* (2011) ont réalisé une étude intéressante sur la conversion par HTC d'un mélange de bois de sapin et de pin. L'augmentation de la durée de traitement de 5 à 60 min à 255°C a augmenté la production en gaz de 5,7% à 9,5%. Cette légère augmentation indique que la décarboxylation de la biomasse se produise durant le palier de température. De plus, les auteurs ont remarqué que la pression dans le réacteur ne dépasse pas la pression de vapeur saturante de l'eau pendant l'étape de chauffage (T < 200°C) mais elle augmente au palier de température. Le même phénomène a été remarqué par Basso et *al.* (2016).

- Produit liquide

Les réactions du processus HTC commencent avec l'hydrolyse des composants macromoléculaires de la biomasse en hexoses (glucose, mannose), pentoses (xylose, arabinose) et en fragments de lignine qui restent réactifs dans la phase liquide. Une partie de ces composés forment l'hydro-char *via* des réactions de condensation et de polymérisation (cf. section I.3.1).

Les espèces chimiques restées dans le liquide peuvent être classés en quatre catégories: les sucres, les dérivés de furfurals, les acides organiques et les substances phénoliques. Les sucres majeurs sont le sucrose, le glucose, le fructose et la xylose. Les dérivés de furfurals sont le furfural et l'hydroxy-méthyl-furfural, considérés comme les produits intermédiaires clés pour la compréhension et l'étude du mécanisme réactionnel de l'HTC. Les acides acétique, formique et lactique sont les acides carboxyliques majeurs avec la présence des acides succinique, malonique et maléique à des faibles concentrations (< 0,5%). Par contre, la dégradation de la lignine donne lieu aux composés phénoliques comme le phénol, catéchol et le crésol (Yan et *al.*, 2010; Hoekman et *al.*, 2011; Libra et *al.*, 2011; Becker et *al.*, 2014; Erdogan et *al.*, 2015; Reza et *al.*, 2015). La structure générale des composants présents dans le liquide HTC sont présentées dans le tableau A.1 de l'annexe.

Le pH du liquide HTC varie entre 3,2 et 4 en fonction de la nature de la biomasse et des conditions opératoires. La présence des acides organiques et plus particulièrement de l'acide acétique, stable au cours du processus HTC entre 180°C et 250°C, peut expliquer le pH acide du liquide HTC (Becker et *al.*, 2014; Reza et *al.*, 2015; Wilk and Magdziarz, 2017). Les composants inorganiques (P, K, Na…) issus de la déminéralisation de la biomasse sont aussi présents dans le liquide HTC (Benavente et *al.*, 2015; Erdogan et *al.*, 2015; Hitzl et *al.*, 2015).

Hoekman et *al.* (2011) ont montré que le liquide HTC issu d'un mélange de bois de sapin et de pin contient 3-7% d'acides organiques (acide acétique: 2,1%, acide formique: 0,8%, acide lactique: 0,2%) de la masse initiale de biomasse à base sèche. Par ailleurs, les sucres représentaient entre 0,1% et 1,4% dont le glucose et la xylose sont majoritaires. Yan et *al.* (2010) ont étudié l'HTC du pin à encens. La production des acides organiques a augmenté de 2% à 9% avec la hausse de la température de 200°C à 260°C. Les acides organiques sont essentiellement composés d'acide acétique (1-5,5%), d'acide formique (0,4-1,5%) et d'acide

lactique (0,2-0,8%). La production globale des composés solubles dans l'eau a diminué de 14% (200°C) à 9% (260°C) quant à la production en gaz a augmenté de 9% à 20%.

- Produit solide (Hydro-char)

Le solide carboné appelé «hydro-char» est similaire au lignite plus stable et dense énergétiquement, plus friable, et moins humide que la biomasse initiale (Smith et *al.*, 2016; Yan et *al.*, 2017). L'hydro-char est utilisé comme combustible, adsorbant, support catalytique, précurseur du charbon actif et en amendement des sols (Kang et *al.*, 2012).

I.2.4.3.3) Comparaison HTC et pyrolyse à basses températures « torréfaction »

La torréfaction (TF) est la décomposition de la biomasse sous atmosphère inerte à basses température (200-300°C) en solide (68-72%), liquide (21-24%) et en gaz (7-8%) (Chen et *al.*, 2015a; Huang et *al.*, 2012). Les travaux réalisés dans la littérature montrent que l'HTC et la TF améliorent les propriétés énergétiques de la biomasse. Ils augmentent le pouvoir calorifique supérieur du résidu solide de 4-27% pour l'HTC et de 12-30% pour la TF comparé à la biomasse initiale (Pala et *al.*, 2014; Yan et *al.*, 2009, 2017). Par ailleurs, l'application de la TF est limitée à la biomasse à faible taux d'humidité (4-8%) contrairement à l'HTC (Kambo and Dutta, 2014; Yan et *al.*, 2009, 2017). Le tableau I-9 compare les propriétés énergétiques et le rendement massique des résidus solides issus de l'HTC et de la TF.

Tableau I-9: Comparaison du rendement massique et des propriétés énergétique des résidus solides produits par HTC et TF

	Résidu solide	RM [a] (%)		PCS [b] ($MJ.kg^{-1}$)		O/C		H/C	
		HTC	TF	HTC	TF	HTC	TF	HTC	TF
200°C	Mélange pulpe/peaux d'olive	77,2	93,2	24,3	22,6	0,38	0,54	1,28	1,41
	Marcs de raisin	67,7	-	24,8	-	0,68	-	1,17	-
250°C	Mélange pulpe/peaux d'olive	63,6	73,9	28,3	24,3	0,25	0,37	1,18	1,21
	Marcs de raisin	58,6	63,9	27,0	23 ,1	0,28	0,47	1,0	1,4
300°C	Mélange pulpe/peaux d'olive	-	56,2	-	27,8	-	0,22	-	1,0
	Marcs de raisin	-	51,2	-	25,3	-	0,27	-	1,0

(Vople et Fiori, 2017): mélange pulpe/peaux d'olive; (Pala et *al.*, 2014): marcs de raisin
RM [a] : rendement massique en résidu solide
PCS [b] : pouvoir calorifique supérieur

La comparaison des données de la littérature montre que l'HTC a un effet de carbonisation plus important que la TF. Sous les mêmes conditions opératoires, les rapports

atomiques O/C et H/C de l'hydro-char sont plus faibles et leurs PCS sont plus élevés que le résidu solide de TF (tableau I-9). Les rendements massiques en hydro-char sont plus faibles que celui du résidu solide issu de la TF. En effet, la présence de l'eau souscritique en HTC accélère la décomposition de l'hémicellulose à des températures plus faibles par rapport à la TF (160°C *vs.* 200-300°C) (Kambo and Dutta, 2014, 2015a). Pala et *al.* (2014) ont rapporté que le rendement plus faible de l'hydro-char comparé à la TF est due aussi à la solubilisation des extractibles et des substances organiques et inorganiques de la biomasse dans l'eau souscritique.

Pala et *al.* (2014) ont comparé l'analyse immédiate des résidus solides de la TF et l'HTC des marcs de raisin traités à 250°C pendant 30 min. L'hydro-char contient moins de matière volatile (58,6% *vs.* 63,9%) et plus de carbone fixe (37,9% *vs.* 27,8%) que le résidu solide issu de la TF. Le traitement TF a augmenté le taux de cendres de la biomasse brute de 5,4% à 8,2% dans les résidus solides alors que l'HTC l'a diminué à 3,4%. En effet, la TF libère l'humidité et la matière volatile contenant dans la biomasse. Par conséquent, la proportion de la matière minérale intrinsèque de la biomasse augmente alors l'HTC déminéralise la biomasse et transfère sa matière minérale dans l'eau (Cheng, 2010; Pala et *al.*, 2014).

I.2.4.3.4) Développement et situation actuelle de l'HTC

Le procédé HTC est validé en laboratoire et quelques expérimentations à l'échelle pilote sont mises en marche:

- En octobre 2010 à Karlsruhe (Allemagne), l'entreprise AVA-CO_2 a démarré les opérations pilotes sur la première installation au monde pouvant convertir 8 000 tonnes/an de biomasse par HTC (Ohman and Fougner, 2014). Cette installation est composée de 3 parties principales: cuve de mixage, réacteur et réservoir tampon. D'abord, la biomasse est mélangée et préchauffée à 150°C dans la cuve. Les réactions chimiques de décomposition par HTC de la biomasse s'effectuent à 220°C et 2,2 MPa dans le réacteur. L'hydro-char produit est entreposé dans le réservoir tampon. Les cuves sont reliées les unes aux autres par une conduite en circuit fermé pour transmettre l'énergie du processus le long du système et contribuer à la haute efficacité énergétique du procédé (Douard, 2010).

- La société SunCoal a construit une installation pilote d'HTC pour développer la technologie CarboREN à Ludwigsfelde (Allemagne). De 2008 à 2010, les travaux de

recherche sont réalisés sur ce pilote pour produire un biocarburant solide « SunCoal » issu de l'HTC de différents types de biomasse (bois, feuilles et herbes). L'hydro-char est similaire au charbon brun et pourrait être utilisé à des fins énergétiques (SunCoal, 2015).

➢ L'entreprise espagnole INGELIA S.L située à Valence a commencé la mise en service d'une usine pilote d'HTC en août 2010 (Ingelia S.L, 2015). La capacité est de cette unité est 1200-2400 kg (biomasse à base sèche)/jour. La durée du traitement est 6-16 h à des températures supérieures à 200°C (Hitzl et *al.*, 2015).

La matière première utilisée consiste de la biomasse à forte teneur en humidité (30-90%). Elles incluent les pailles de cannes à sucre, les élagages des jardins, les fractions organiques des déchets municipaux solides, les pailles de riz, la peau d'orange et les déchets d'oignon. Les hydro-chars ont un PCI supérieur à 23 $MJ.kg^{-1}$. Sur une période de 2 ans, la composition des hydro-chars restent stables. Leur teneur moyenne en carbone est 61% alors que l'indice de la matière volatile et le taux d'humidité sont respectivement 51-71% et de 4-8% (Hitzl et *al.*, 2015). L'eau du procédé HTC est utilisée en irrigation pour la plantation d'agrumes. L'eau du procédé issue de l'HTC des peaux d'orange a été utilisée pour la production de biogaz (15-90 L CH_4/jour) par digestion anaérobie (Hitzl et *al.*, 2015).

Dans la suite de ce chapitre, nous nous limiterons à l'étude de l'élaboration et de la caractérisation d'hydro-char issu de l'HTC de la biomasse lignocellulosique. Le mécanisme réactionnel et les étapes de formation d'hydro-char au cours de processus HTC sont abordés L'influence des conditions opératoires sur le processus HTC et les voies possibles de valorisation d'hydro-char sont ainsi présentés dans les deux dernière parties de cette section.

I.3. Carbonisation hydrothermale de la biomasse

La description détaillée du mécanisme réactionnel et des étapes de la décomposition hydrothermale de la biomasse et l'effet des conditions opératoires sur les propriétés de l'hydro-char sont donnés dans cette partie. Les caractéristiques de l'hydro-char et les voies possibles de sa valorisation sont abordées dans les deux dernières parties de cette section.

I.3.1. Mécanisme et étapes de la carbonisation hydrothermale de la biomasse

Au cours de processus HTC, la biomasse brute est entourée de l'eau chaude à l'état liquide dans la zone souscritique entre 180°C et 250°C et subit des changements dans sa structure *via* une série de réactions chimiques. Sous les conditions d'HTC, les liaisons

hydrogène de l'eau souscritique commencent à se fragiliser favorisant l'auto-ionisation de l'eau en ions d'hydronium (H_3O^+) et en ions hydroxydes (OH^-) qui agissent comme des catalyseurs acido-basiques. La chute de la constante diélectrique de l'eau dans ces conditions donne à l'eau les propriétés de solvant à température et pression ambiantes (cf. I-2-1-b, c). Donc l'eau devient un milieu réactionnel dont les réactions catalysées acido-basique et la solubilité des composants organiques de la biomasse sont favorisées. De plus, la solubilisation et l'hydrolyse des groupes acétyles liés à l'hémicellulose au cours de processus HTC génèrent des ions hydroniums organiques et de l'acide acétique, provoquant aussi une hydrolyse supplémentaire des fragments présents dans la phase liquide (Gu, 2013; Ruiz et *al.*, 2013a).

Libra et *al.* (2013) et Kambo et Dutta (2015) ont rapporté que la dégradation par HTC de la biomasse est dominée par des réactions chimiques similaires à la pyrolyse. Elles incluent l'hydrolyse, la déshydratation, la décarboxylation, l'aromatisation, la condensation, la dépolymérisation et la réactions de synthèse chimique de type Fischer-Tropsch (Funke and Ziegler, 2010). L'HTC est un procédé exothermique (ΔH= -1,8 $MJ.kg^{-1}$) en raison de la domination des réactions de déshydratation et de décarboxylation (Danso-Boateng, 2015).

Au cours du processus HTC, entre 40% et 60% de l'hémicellulose et de la cellulose de la biomasse sont totalement ou partiellement décomposées laissant derrière un hydro-char à forte teneur en lignine insoluble dans l'acide (Ruiz et *al.*, 2013a; Kambo and Dutta, 2015a). La dégradation hydrothermale des composants organiques de la biomasse débute par hydrolyse en raison de sa faible énergie d'activation (154 $kJ.mol^{-1}$) par rapport à la pyrolyse (228 $kJ.mol^{-1}$) (Libra et *al.*, 2011; Danso-Boateng, 2015). L'hydrolyse au début du processus HTC mène à des températures plus faibles de décomposition des différents polymères constituant la biomasse par rapport la pyrolyse. La rupture des liaisons éther et ester par l'addition d'une mole d'eau diminue l'énergie d'activation, et les températures de dégradation des différentes chaînes de polymères, constituants la biomasse par rapport la pyrolyse (Bobleter, 1994; Funke and Ziegler, 2010; Libra et *al.*, 2011; Kambo and Dutta, 2015a). Par conséquent, les polymères constituants la biomasse (hémicellulose, cellulose, lignine) deviennent moins stables sous les conditions hydrothermales (Bobleter, 1994; Dinjus et *al.*, 2011; Kang et *al.*, 2012; Kambo and Dutta, 2015a). Le tableau I-10 compare le pouvoir calorifique et la stabilité de la cellulose, l'hémicellulose et de la lignine sous les conditions standard et hydrothermale.

Tableau I-10 : Pouvoir calorifique et stabilité de la cellulose, l'hémicellulose et de la lignine (Bobleter, 1994; Dinjus et *al.*, 2011; Kang et *al.*, 2012; Kambo and Dutta, 2015a; Chen et *al.*, 2015a)

	Cellulose	Hémicellulose	Lignine
Formule moléculaire	$(C_6H_{10}O_5)n$	$C_5H_{10}O_5$	$C_9H_{10}O_2$, $C_{10}H_{12}O_3$…
Rapports atomiques			
O/C	0,83	0,80	0,47-0,36
H/C	1,67	1,60	1,19-1,53
Composants	Glucose	Xylose, glucose, galactose, mannose, arabinose	Phényl-propane
Pouvoir calorifique	14-18 $MJ.kg^{-1}$	17-18 $MJ.kg^{-1}$	19-27 $MJ.kg^{-1}$
Dégradation thermique et solubilité dans l'eau			
Condition conventionnelle	Insoluble dans l'eau	Dégradation thermique plus facile (structure amorphe)	Plus stable thermiquement et fortement insoluble dans l'eau
	Dégradée à 300-400°C	Dégradée à 200-300°C	Dégradée à 600°C
Condition hydrothermale	Hydrolysée dans l'eau souscritique à 220°C	Hydrolysée dans l'eau à 160°C	Hydrolysée/dégradée dans l'eau quasi-ou supercritique

Les espèces chimiques issues de la décomposition de l'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine sont des monomères d'hexoses (fructose, glucose, galactose) et de pentose (xylose, arabinose), des acides organiques (lactique, acétique, formique, lévulinique), des dérivés de furfurals (5 hydroxy-méthyl-furfural, furfural, 5-methylfurfral) et des composés phénoliques (Toor et *al.*, 2011; Pavlovič et *al.*, 2013; Reza et *al.*, 2014a; Jain et *al.*, 2016). Reza et *al.* (2014a) ont rapporté que les composés inorganiques sont stables au cours du processus HTC et contribuent peu dans les réactions de décomposition de la biomasse. Les différents produits et les principales voies réactionnelles de l'HTC, proposées par Funke (2012) dans ses travaux de thèse, sont présentés dans la figure I-11.

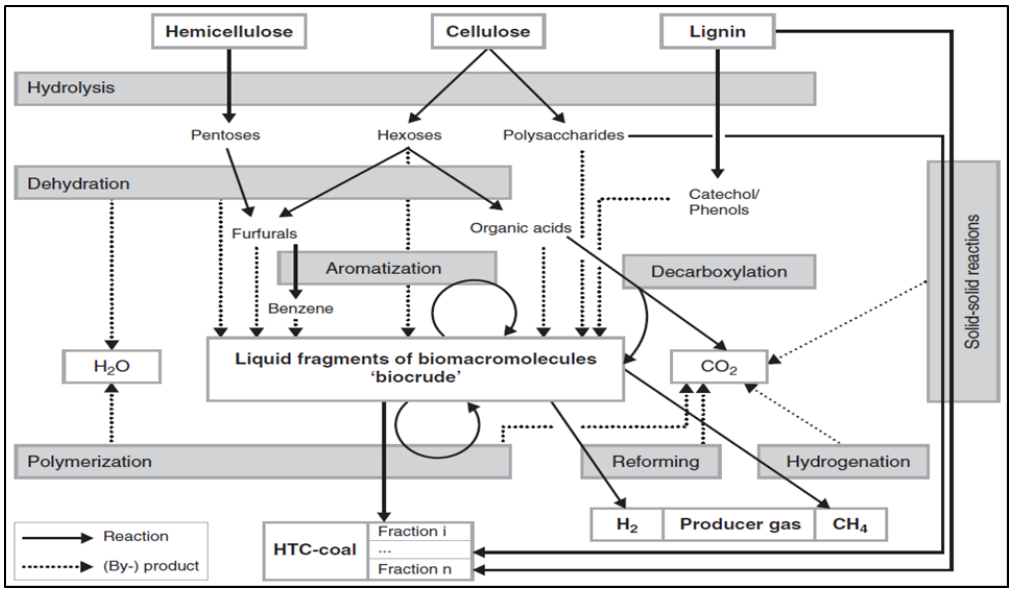


Figure I-11 : Principales voies réactionnelles de processus HTC (Funke, 2012)

La décomposition d'un corps solide (biomasse) en milieu aqueux plus la composition complexe de la biomasse lignocellulosique représente une énorme contrainte à l'étude et à la compréhension de la cinétique chimique de formation d'hydro-char au cours de processus HTC. Pour remédier à cette problématique, les mécanismes réactionnels et les étapes de formation d'hydro-char à partir de l'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine sont abordés séparément pour chaque polymère dans les sections qui suivent.

I.3.1.1) Hémicellulose en hydro-char

L'hémicellulose est un polymère hétérogène de pentose et d'hexose de différents sucres tels que: le glucose, le mannose, la xylose et le galactose (Peterson et *al.*, 2008; Toor et *al.*, 2011; Kang et *al.*, 2012), caractérisée par un faible degré de polymérisation (environ 200), d'une structure amorphe et d'une faible stabilité thermique (Bobleter, 1994; Cheng, 2010; Kambo and Dutta, 2015a). L'hémicellulose est la deuxième source de polymère non valorisé après la cellulose constituant entre 14% et 50% de la biomasse lignocellulosique (Toor et *al.*, 2011; Ruiz et *al.*, 2013a).

L'hémicellulose est facilement hydrolysée à environ 180°C et décomposée complètement en xylose, glucose, galactose à des températures comprises entre 200°C et 260°C dans quelques minutes (Peterson et *al.*, 2008; Toor et *al.*, 2011; Reza et *al.*, 2014a). La décomposition de ces sucres mène à la formation des acides organiques (lactique, propénoïque, lévulinique, formique) qui diminue rapidement le niveau pH du liquide en pH ≈ 3 (Sevilla and Fuertes, 2009a; Jain et *al.*, 2016). Ensuite, les monomères issus de l'hydrolyse

de l'hémicellulose subissent des réactions de déshydratation donnant lieu à des différents produits insolubles comme les dérivées de furfurals (5-HMF, furfurals), les acides et les aldéhydes (acétaldéhyde). Une décomposition supplémentaire des dérivées de furfurals génère des acides/aldéhydes et des phénols. La figure I-12 donne une représentation simplifiée des voies réactionnelles et des sous-produits de décomposition de cellulose et l'hémicellulose sous les conditions hydrothermales.

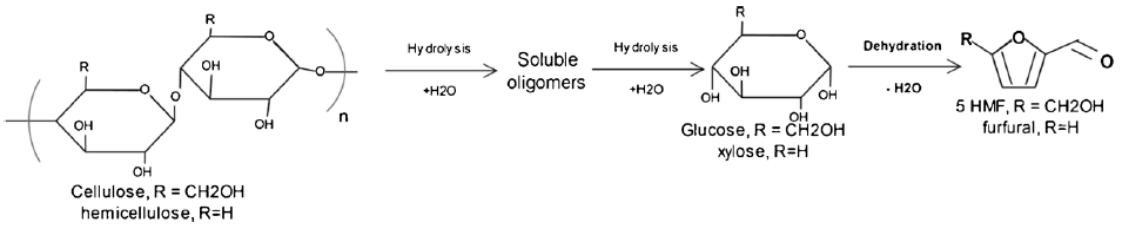
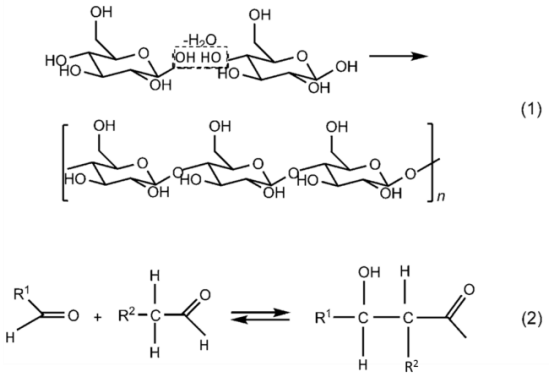
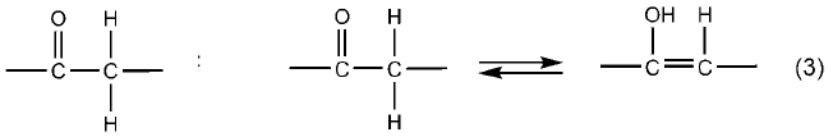


Figure I-12 : Voies réactionnelles simplifiées de la dégradation de l'hémicellulose et de la cellulose sous les conditions hydrothermales (Reza et *al.*, 2014a)

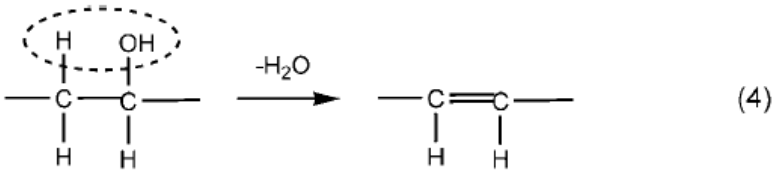
Les différentes espèces mentionnées précédemment (monomères et leurs sous-produits) sont polymérisées par des réactions de déshydratation intermoléculaire (équation 1) et de condensation aldol (équation 2) (Sevilla and Fuertes, 2009a).



Les polymères formés sont soumis à une aromatisation permettant de former des groupes C═O par déshydratation équatoriale des groupes hydroxyles. L'apparition des groupes C═C est la résultante d'une tautomérie cétoénolique (équation 3) de l'espèce déshydratée (Sevilla and Fuertes, 2009a).

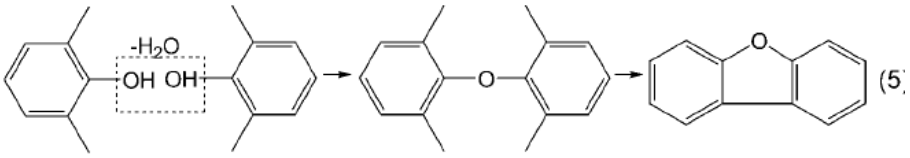


Ou par la déshydratation intramoléculaire (équation 4):



(4)

La formation des agglomérats aromatiques s'effectue par une déshydratation intermoléculaire des composés aromatiques (équation 5).



Enfin, la formation et le développement du carbone micro-sphérique ont lieu. La formation d'hydro-char micro-sphérique issu de l'HTC de D-xylose (composant représentant de l'hémicellulose) est illustrée dans la figure I-13.

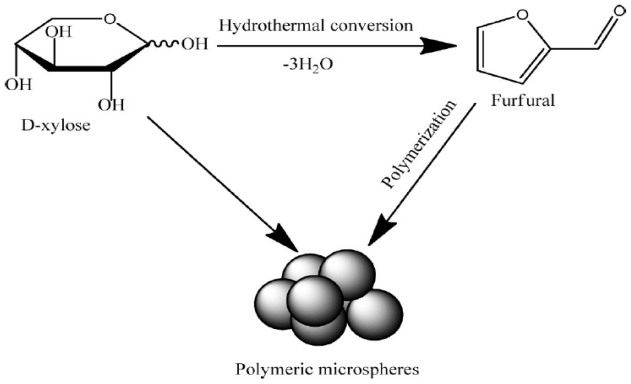


Figure I-13 : Voies de formation de l'hydro-char issu de l'HTC de D-xylose (Kang et *al.*, 2012)

Sevilla and Fuertes (2009a) ont proposé un modèle chimique de la synthèse d'hydro-char micro-sphérique (figure I-14) basé sur le modèle de nucléation décrit par LaMer (1950). La nucléation rafale commence lorsque la concentration des agglomérats aromatiques présents dans la phase liquide atteint le point critique de sursaturation. Des noyaux sont formés et développés par diffusion en surface des espèces chimiques présentes dans la phase liquide de l'HTC. Les espèces chimiques présentes dans la phase liquide sont liées à la surface des microsphères avec des groupes réactifs/hydrophiles (hydroxyle, carbonyle et carboxylique). En outre, des groupes stables comme l'éther sont formés à l'intérieur des microsphères carbonées. Une fois que le processus d'agglomération s'arrête, la surface extérieure des particules d'hydro-char vont contenir une concentration élevée des groupes d'oxygène réactifs/hydrophile alors que l'oxygène dans le noyau forme des groupes d'oxygène moins réactifs/hydrophobe. À la fin des réactions, deux sortes de produit sont

trouvées dans le milieu réactionnel: (1) un résidu insoluble constitué par des microparticules carbonées sphériques ayant une structure chimique noyau (hydrophobe) et coquille (hydrophile) (hydro-char micro-sphérique), et (ii) des composés organiques solubles comme les dérivés de furfural, les acides et les aldéhydes.

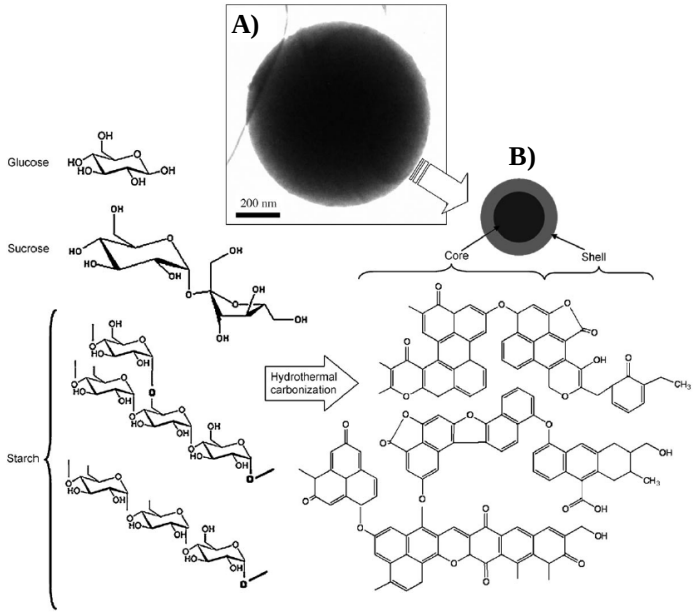


Figure I-14 : A) Image MET d'hydro-char à base de D-glucose, **B)** illustration de la structure chimique du noyau hydrophobe/coquille hydrophile d'un hydro-char micro-sphérique issu de l'HTC des sucres (Sevilla and Fuertes, 2009a)

I.3.1.2) Cellulose en hydro-char

La cellulose est un polysaccharide constitué d'unités de glucoses ayant une structure cristalline résistante aux enzymes (Sasaki et *al.*, 2004; Peterson et *al.*, 2008; Dinjus et *al.*, 2011; Libra et *al.*, 2011; Toor et *al.*, 2011). La carbonisation hydrothermale fragilise cette structure et facilite l'accès aux enzymes pour produire les monomères de glucose qui représente la matière première de la fermentation (Ruiz et *al.*, 2013a). Un mécanisme réactionnel de la conversion hydrothermale d'une particule microcristalline de cellulose dans l'eau souscritique, quasi-et supercritique à 25 MPa est présenté dans la figure I-15.

La décomposition de la cellulose au cours de processus HTC suit les mêmes étapes et les réactions chimiques détaillées précédemment pour l'hémicellulose (cf. I.3.1.a). Sevilla and Fuertes (2009a) ont rapporté que l'hydro-char issu de l'HTC de la cellulose à des températures inférieures à 220°C garde la structure cristalline de la cellulose brute et que sa décomposition par HTC commence par des réactions d'hydrolyse à environ 220°C. Comme le montre la partie supérieure de la figure I-15, l'hydrolyse s'effectue à la surface et sans

dégradation de la particule de cellulose en raison de l'infimité de la fraction amorphe dans sa structure (Sasaki et *al.*, 2004; Sevilla and Fuertes, 2009b). Le taux de conversion de la cellulose microcristalline est faible mais la rupture des liaisons hydrogène intermoléculaire et intramoléculaire diffuse certains hydrolysats de la phase polymère vers la phase eau. Le reste des hydrolysats se dépose sur la surface du cellulose I (Sasaki et *al.*, 2004; Dinjus et *al.*, 2011). La partie libérée dans la phase aqueuse est soit cristallisée en cellulose soluble dans l'eau soit décomposée par hydrolyse.

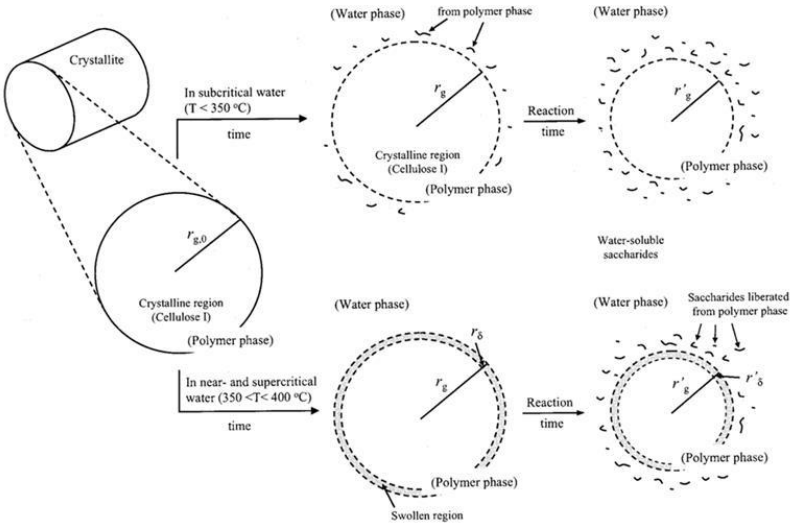


Figure I-15: Mécanisme réactionnel de la conversion hydrothermale à 25 MPa d'une particule microcristalline de cellulose (Sasaki et *al.*, 2004)

En fonction des conditions opératoires, entre 22% et 64% de la cellulose est décomposée en différents types d'oligomères tels que la cellobiose, la cellotétraose et la cellotriose et en glucose (Sevilla and Fuertes, 2009b; Yan et *al.*, 2009; Jain et *al.*, 2016). Le fructose est aussi formé par isomération avec le glucose. La décomposition de ces monomères produit les acides organiques comme les acides acétique, lactique, formique et lévulinique. De plus, les oligomères mentionnés sont aussi hydrolysés en monomères qui subissent des réactions de déshydratation et de fragmentation en différents produits solubles dans l'eau comme les dérivés de furfural (furfural, 5-HMF), les acides et les aldéhydes (acétaldéhyde, glycéraldéhyde, glycol aldéhyde). La décomposition des dérivés de furfural génère les acides/aldéhydes et les phénols. Les réactions chimiques se poursuivent par des réactions de polymérisation et de condensation qui forment les polymères solubles (cf. équations 1 à 5 de la section I.3.1.a). Sevilla and Fuertes (2009b) et Dinjus et *al.* (2011) ont rapporté que la formation des premières microsphères au cours de processus HTC de la cellulose commence entre 180°C et 220°C. Quand la concentration des agglomérats dans la phase liquide atteint le

point critique de sursaturation, la nucléation rafale suivant le modèle LaMer commence pour former l'hydro-char micro-sphérique issu de l'HTC de la cellulose. La figure I-16 montre une particule d'hydro-char micro-sphérique noyau (hydrophobe) coquille (hydrophile).

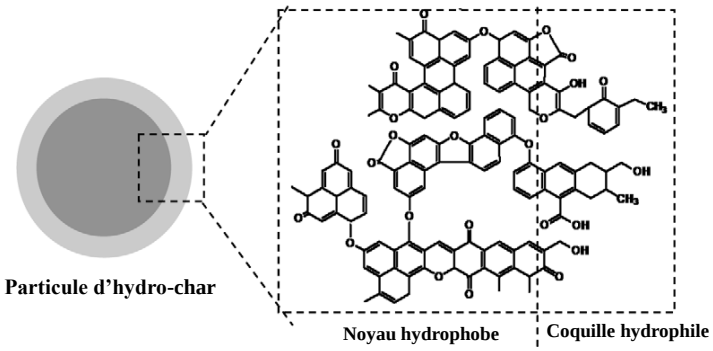


Figure I-16 : Particule d'hydro-char de l'HTC de la cellulose (Sevilla and Fuertes, 2009b)

I.3.1.3) Lignine en hydro-char

La lignine est définie comme étant un polymère aromatique d'unités phényle-propane avec une masse moléculaire qui dépasse les 10 000 unités. Le poids moléculaire élevé et le nombre important des liaisons éther rendent la lignine intacte et difficilement décomposable dans le domaine du processus HTC (180-250°C) ce qui permet de préserver la macrostructure de la biomasse initiale dans le résidu solide carboné. Par ailleurs, une hydrolyse partielle de la lignine peut s'établir à 200°C à cause des espèces chimiques issues de la décomposition de l'hémicellulose au début du procédé HTC (Dinjus et *al.*, 2011; Kang et *al.*, 2012; Jain et *al.*, 2016; Funke and Ziegler, 2010). Ainsi les monomères de sucres et leurs sous-produits comme les furfurals réagissent avec la fraction non-hydrolysée de la lignine pour produire une lignine appelée 'pseudo-lignine' ce qui augmente le taux de la lignine insolubles dans l'acide dans l'hydro-char du processus HTC (Reza et *al.*, 2014a). L'hydrolyse des liaisons éther de la lignine forment des composés phénoliques, des méthoxy-phénols et des acides organiques d'origine phényle-propane (coumarylique, férulique). Une hydrolyse secondaire des groupes-méthoxy produisent essentiellement du catéchol, de phénols et du crésol trouvés dans la phase liquide du processus HTC (Toor et *al.*, 2011; Reza et *al.*, 2014b, 2015).

Les températures du processus HTC sont insuffisantes pour décomposer la lignine et former un hydro-char micro-sphérique basé sur le modèle de nucléation décrit par LaMer (I.3.1.a). Par ailleurs, les interactions solide-solide entre les fragments non-dissous de la lignine dans l'eau permettent de produire un hydro-char poly-aromatique. La polymérisation des fragments de la lignine dissous dans l'eau et des composées phénoliques donne lieu à un

hydro-char phénolique. Une partie d'hydro-char phénolique est déposée en surface de la lignine non-dissoute et d'hydro-char poly-aromatique (Kang et *al.*, 2012; Jain et *al.*, 2016; Shen et *al.*, 2017). La figure I-17 montre les voies possibles de formation d'hydro-char issu de l'HTC de la lignine.

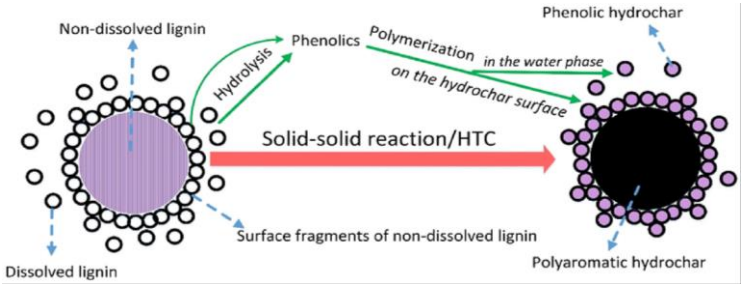


Figure I-17 : Voies possibles de la formation d'hydro-char de la lignine (Shen et *al.*, 2017)

I.3.2. Composition et caractéristiques physico-chimiques de l'hydro-char

La biomasse est la seule source d'énergie renouvelable apte à fournir de l'énergie sous formes solide, liquide ou gazeuse. Or, l'hétérogénéité, la faible teneur en carbone, la teneur élevée en oxygène, les métaux alcalins (Na, K) et alcalino-terreux (Mg, Ca), la faible densité énergétique, le taux d'humidité élevée et la nature hydrophile de la biomasse décroissent l'efficacité et la fiabilité de sa conversion en ressource d'énergie (Kambo and Dutta, 2014; Smith et *al.*, 2016).

L'HTC est une technologie prometteuse capable d'améliorer les caractéristiques physico-chimiques et la densité énergétique de la biomasse. Les réactions chimiques du processus HTC (cf. I-3) engendrent des modifications dans la structure et la composition chimique de la biomasse donnant lieu à un résidu solide carboné. Le tableau I-11 récapitule les principales méthodes de caractérisation physico-chimique de la biomasse et de l'hydro-char. L'effet des conditions opératoires de l'HTC sur les propriétés de l'hydro-char est donné plus tard dans ce chapitre.

La gestion des quantités importantes de grignons d'olive dans les régions de production d'huile d'olive représente un défi environnemental et énergétique majeur pour l'industrie oléicole. Les grignons d'olive contiennent de l'eau, de l'huile résiduelle et des substances polluantes. Pour cela une valorisation rapide des grignons d'olive est indispensable pour éviter la pollution du sol et de l'eau souterraine par ces déchets, laissés généralement sur les champs près des unités de trituration. Par contre, la composition et la consommation énergétique élevée de séchage compliquent la valorisation des grignons d'olive. L'objectif du

présent travail est la conversion des grignons d'olive par HTC en vecteur énergétique solide (hydro-char) pour atténuer l'impact négatif de rejet de ces déchets sur l'environnement et pour fournir une source d'énergie locale.

La valorisation potentielle de l'hydro-char ne se limite pas à son utilisation comme combustible pour produire de l'énergie. Il est aussi possible de l'utiliser comme support catalytique, adsorbant, précurseur de charbon actif, capteur de CO_2 ou comme super condensateur d'énergie (hydrogène, énergie électrique). L'étude de la composition et de la caractérisation physico-chimique des hydro-chars permet de prévoir leurs comportements: un hydro-char d'une faible teneur en carbone et d'un taux élevé en cendres ne convient pas à la production d'énergie mais à la synthèse d'un support catalytique (Kambo and Dutta, 2015a). Cette approche doit permettre de comprendre le processus HTC et de relier les propriétés physico-chimiques des hydro-chars avec la nature de la biomasse et les conditions opératoires du processus HTC. Selon les propriétés physico-chimiques, l'élaboration d'hydro-char pourrait être orientée vers la voie de valorisation souhaitée (énergie ou autres) pour des conditions opératoires définies. Ci-après nous allons détailler les principales techniques de caractérisation de la biomasse et des hydro-chars.

Tableau I-11 : Principales techniques de caractérisation physico-chimique de la biomasse et d'hydro-char (Libra et *al.*, 2011)

Paramètre	Méthodes de mesure ou de quantification
Matière première	• Source, type et composition • Mode de prétraitement
Composition chimique	• Composition élémentaire (C, H, N, O, S) • Rapports atomiques O/C et H/C • Fraction de la matière volatile • Taux de cendres et concentration des minéraux (K, Ca, Na) • Présence des métaux lourds et d'autres substances
Caractéristiques physique	• Aire de surface et porosité • Densité apparente • Distribution de la taille des particules
Caractéristiques chimique	• pH • Conductivité électrique • Capacité de rétention de l'eau • Valeur calorifique • Capacité d'échange de cation
Tests biologiques	• Biodégradabilité • Inhibition de la germination • Attraction/aversion des vers de terre

I.3.2.1) Analyse immédiate de l'hydro-char

L'analyse basée sur la mesure du taux d'humidité (TH), de l'indice de la matière volatile (MV), du carbone fixe (CF) et du taux de cendres est appelée « analyse immédiate ». Les paramètres d'analyse immédiate sont obtenus à partir des données d'analyse thermogravimétrique des matériaux. Le protocole suivi est détaillé dans la section II.1.4.c du chapitre II. Le tableau I-12 présente l'analyse immédiate des hydro-chars issus de l'HTC de différents types de biomasse lignocellulosique.

Tableau I-12 : Analyse immédiate donnée en pourcentage massique des hydro-chars issus de l'HTC de différents types de biomasse

	Analyse immédiate (%)				Référence
	TH	MV	CF	Cendres	
Morceaux du bois fibreux					
Bruts	8,0	82,6	8,7	0,7	(Sermyagina et *al.*, 2015)
Hydro-char	2,5	70,4	26,7	0,3	
Miscanthus					
Bruts	7,4	84,1	6,8	1,7	(Wilk and Magdziarz, 2017)
Hydro-char	2,4	75,0	21,3	0,9	
Feuilles d'eucalyptus					
Bruts	-	79,2	10,3	10,5	(Liu et *al.*, 2013)
Hydro-char	-	72,1	20,2	7,3	

TH: Taux d'Humidité; MV: Matière Volatile; CF: Carbone Fixe

- **Taux d'humidité**

La biomasse « hygroscopique » a tendance à absorber l'humidité de l'air dans la nature. On peut distinguer deux formes d'eau dans la biomasse, la vapeur d'eau et l'eau libre de capillarité contenue dans les parois cellulaires et les pores (Chen et *al.*, 2015b; Said, 2016). L'humidité peut être absorbée par les parois cellulaire et liée à l'hydrogène des groupes hydroxyle des composants de parois cellulaires de la biomasse (Yan et *al.*, 2009; Chen et *al.*, 2015a). En fonction du type, de localisation, du temps de récolte et de la période de stockage après la récolte le taux d'humidité de la biomasse varie entre 30% et 60% et il peut dépasser les 70% pour certains types de biomasse comme les grignons d'olive, les déchets jus d'orange et de conserves d'artichaut (Benavente et *al.*, 2015; Chen et *al.*, 2015a). Par ailleurs, il est toujours recommandé de se référer à la matière sèche pour exprimer une composition ou un rendement d'une opération sur la biomasse.

Le comportement et la fiabilité de la conversion de la biomasse en ressource d'énergie dépend de son taux d'humidité et des normes exigées. À titre d'exemple, la norme française **NF Biocombustible Solides** fixe un taux d'humidité inférieur à 15% pour l'utilisation du le bois comme combustible solide. L'efficacité énergétique de la combustion d'une biomasse à forte teneur en humidité est limitée par la formations des fumés et par l'étape de séchage consommatrice d'énergie (2,26 $MJ.kg^{-1}$ d'eau dans la biomasse) (Ruiz et *al.*, 2013b; García et *al.*, 2014a). Ruiz et *al.* (2013b) ont rapporté que la composition du syngaz issu de la gazéification est liée au taux d'humidité. Un combustible sec augmente la fraction molaire de CO alors qu'un combustible humide augmente la fraction molaire CO_2 ce qui diminue le pouvoir calorifique de syngaz et l'efficacité énergétique du processus de gazéification. Les résultats des travaux de la littérature montrent que le traitement HTC produit un résidu solide hydrophobe traduit par un taux d'humidité plus faible comparé à la biomasse initiale (cf. tableau I-12). La section I-3.2.d donne une description plus détaillée de l'hydrophobicité de l'hydro-char.

- **Matière volatile (MV) et carbone fixe (CF)**

La matière volatile (MV) est constituée des composants organiques et inorganiques d'un combustible solide (sauf humidité) libérée au cours d'un traitement thermique sous atmosphère inerte à hautes températures. García et *al.* (2014b) ont rapporté que la MV est constituée des gaz combustibles (C_xH_y, CO et H_2) et non-combustibles (CO_2, SO_2, NO_x, H_2O et SO_3).

Le carbone fixe (CF) est la fraction restante après que la MV soit totalement libérée à l'exception de l'humidité et des cendres qui peuvent participer à la formation du char de pyrolyse (García et *al.*, 2014b). Les données de la littérature montrent que la MV libérée au cours de processus HTC reste comparable, alors l'écart trouvé entre les valeurs du CF est dû aux proportions du carbone et de taux de cendres de la matière première. La teneur d'hydro-char en MV et en CF détermine son aptitude pour la gazéification ou à la combustion (McKendry, 2002b; Cheng, 2010; Wilk and Magdziarz, 2017). Un combustible solide d'une fraction élevée en MV réduit l'efficacité de combustion et augmente l'émission des polluants (Liu et *al.*, 2013; Pala et *al.*, 2014; Smith et *al.*, 2016). Cette approche est importante dans la conception des unités de combustion et de gazéification. De plus, la composition de la MV et la hausse de la fraction du CF pourraient améliorer le pouvoir calorifique de l'hydro-char (Hwang et *al.*, 2012).

- **Taux de cendres**

Les cendres sont les résidus restés après la combustion du CF. L'utilisation d'hydro-char comme combustible est affectée par son taux de cendres. Ces derniers affectent négativement les rendements de matière et d'énergie des unités de combustion et de gazéification. Les cendres non-combustibles diminuent le pouvoir calorifique du combustible solide et constituent le résidu de combustion et gazéification. Les composés inorganiques augmentent la résistance au transfert thermique et causent l'encrassement et la scorie d'équipements de combustion, de pyrolyse ou de gazéification (García et *al.*, 2014b; Smith et *al.*, 2016). C'est pourquoi un taux de cendres inférieur à 7% dans les biocombustibles est exigé (**NF Biocombustible Solides**). L'HTC permet la diminution du taux de cendres d'hydro-char comparé à la biomasse initiale (cf. tableau I-12) avant sa valorisation énergétique. En effet, l'eau souscritique favorise la déminéralisation de la biomasse par solvatation acide *via* l'acide acétique généré au cours de l'HTC. Les composés inorganiques sont donc transférés dans la phase liquide (Pala et *al.*, 2014; Kambo and Dutta, 2015a).

La teneur du combustible solide en métaux alcalins (Na et K) est particulièrement importante dans n'importe quel procédé de conversion thermochimique (i.e. gazéification, combustion). La réaction de ces métaux avec la silice et le chlore de la biomasse forme une phase liquide visqueuse qui peut causer l'encrassement et la corrosion d'équipements de combustion et de gazéification (McKendry, 2002b; Cheng, 2010; Liu and Balasubramanian, 2014; Kambo and Dutta, 2015a).

Les teneurs tolérées de biocombustibles en métaux lourds sont présentées dans le tableau I-3. Liu and Balasubramanian (2014) ont analysé la composition chimique des cendres des hydro-chars issus de l'HTC des fibres de coco et des feuilles d'eucalyptus. Les résultats montrent que le taux de rétention des composés inorganiques dans l'hydro-char était < 40% (< 11% pour Al, K, Na et Mg et > 28% pour Fe, Si et Ti). Les taux de rétention les plus élevés de 38% et de 40% ont été observés respectivement pour Fe et Ca. Les métaux lourds non hydrolysés (cristaux inorganiques) ainsi que les produits d'hydrolyse des métaux lourds se précipitent et se mélangent avec l'hydro-char. La capacité élevée des métaux lourds à se coordonner avec les groupes fonctionnels à la surface d'hydro-char augmente aussi leur taux de rétention par l'hydro-char.

I.3.2.2) Analyse élémentaire de l'hydro-char

L'analyse élémentaire, donnée en pourcentage massique, permet de déterminer la composition en carbone, hydrogène, azote, soufre et en oxygène de l'échantillon. La figure I-18 montre la différence entre l'analyse élémentaire et l'analyse immédiate.

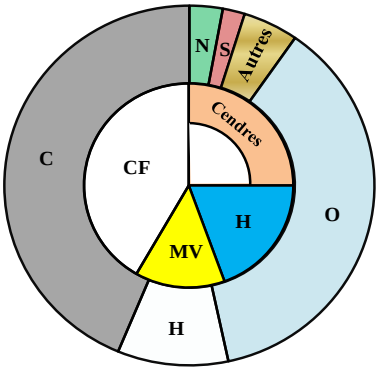


Figure I-18 : Analyses élémentaire et immédiate (MV: matière volatile, CF: carbone fixe, H: humidité) d'un échantillon (García et *al.*, 2014a)

D'un point de vue chimique, la biomasse peut être définie comme un hydrocarbure constitué principalement du carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote dont la proportion dépend de l'origine et de la nature de la biomasse. Par exemple, le bois contient en moyenne 52% du carbone, 6% d'hydrogène, 41% d'oxygène et < 1% d'azote. La teneur des pailles en carbone, hydrogène, oxygène et en azote est respectivement 49%, 6%, 43% et 1% (Vassilev et *al.*, 2010). La biomasse contient moins de carbone et plus d'oxygène que les combustibles fossiles (Vassilev et *al.*, 2010; Neves et *al.*, 2011) ce qui explique les valeurs plus faibles de son pouvoir calorifique par rapport aux combustibles fossiles. Par ailleurs, la faible teneur de la biomasse en soufre et en azote par rapport au charbon réduit l'émission des polluants gazeux (García et *al.*, 2014a, 2014b; Saqib et *al.*, 2015).

Afin de produire une alternative fiable aux combustibles solides conventionnels, l'augmentation de la fraction de l'hydro-char en carbone par l'élimination de l'oxygène de la biomasse initiale pour améliorer sa valeur énergétique est l'une des objectifs majeurs de l'HTC. En effet, le carbone est la source principale de la chaleur libérée lors de la combustion d'un combustible alors qu'une teneur élevée en oxygène diminue la valeur de son pouvoir calorifique (García et *al.*, 2014a, 2014b; Chen et *al.*, 2015a; Smith et *al.*, 2016). L'hydrogène est aussi une source importante de chaleur en combustion mais sa présence dans la composition du combustible diminue la fraction du carbone (García et *al.*, 2014a, 2014b;

Chen et *al.*, 2015a). Le tableau I-13 présente la composition élémentaire des hydro-chars issus de l'HTC de différents types de biomasse.

Tableau I-13 : Analyse élémentaire des hydro-chars issus de l'HTC de différents types de biomasse

	Durée de traitement	T (°C)	C	H	N	O	S	
Mélange bois de sapin/pin								
Bruts	-	-	49,0	5,9	0,1	41,3	n.d	(Hoekman et *al.*, 2011)
Hydro-char	30 min	215	54,6	5,9	0,1	34,9	n.d	
		255	70,1	5,2	0,1	23,4	n.d	
Pailles de blé								
Bruts	-	-	46,0	6,8	0,6	37,6	0,2	(Reza et *al.*, 2015)
Hydro-char	6 h	200	50,8	5,6	0,6	34,1	0,2	
		260	64,3	4,8	1,1	18,0	0,3	
Mélange pulpe/peau d'olive								
Bruts	-	-	50,3	5,8	1,6	39,2	-	(Volpe and Fiori, 2017)
Hydro-char	30 min	180	55,3	6,3	1,5	32,8	-	
		250	65,1	6,4	1,9	22,1	-	
Grignons d'olive								
Bruts	-	-	56,1	7,4	0,7	30,2	<0,1	(Benavente et *al.*, 2015)
Hydro-char	2 h	225	66,0	8,0	1,4	22,3	<0,1	
	8 h		70,1	8,0	1,6	18,3	<0,1	

n.d : non détectable

Le tableau I-13 met en lumière l'effet du traitement HTC sur la composition élémentaire de la biomasse. En fonction de la nature de la biomasse et des conditions opératoires, la teneur d'hydro-char en carbone peut augmenter de 10% à 43% comparée à la biomasse initiale. Par ailleurs, 9% à 52% d'oxygène de la matière première est éliminé au cours de processus HTC avec une légère diminution d'hydrogène. La fraction d'azote est faible dans les hydro-chars produits alors que le soufre est non détectable dans la plupart des cas.

L'hydro-char issu de l'HTC de la biomasse est principalement constitué du carbone. Au cours du procédé HTC, la perte d'oxygène sous forme d'eau et de dioxyde de carbone est due respectivement aux réactions de déshydratation et de décarboxylation (Saqib et *al.*, 2015; Smith et *al.*, 2016). Smith et *al.* (2016) ont rapporté que les réactions de décarboxylation dégradent les groupes hydroxyle (─COOH) et les groupes carbonyle (C═O) pour former respectivement le CO_2 et le CO. Les réactions de déshydratation éliminent les groupes hydroxyles (─OH) sous forme d'H_2O permettant de réduire les groupes fonctionnels hydrophiles de la biomasse (Peterson et *al.*, 2008; Smith et *al.*, 2016).

- **Bilan carbone**

Le bilan carbone permet d'évaluer l'efficacité de processus HTC à conserver le carbone de la biomasse initiale dans l'hydro-char et de quantifier le carbone dans les phases liquide et gazeuse issues de l'HTC. En fonction des conditions opératoires et de la nature de la biomasse, cette démarche donne la possibilité de maximiser jusqu'à 90% la récupération du carbone de la matière dans l'hydro-char (Benavente et *al.*, 2015) et ainsi de limiter autant que possible les pertes du carbone dans les phases liquide et gazeuse. Pala et *al.* (2014) ont étudié l'effet des conditions opératoires (température, durée de traitement, rapport massique biomasse/eau) sur la qualité et le rendement massique en hydro-char issu de l'HTC des marcs de raisin. Le taux de rétention du carbone a été calculé par analyse élémentaire pour le solide, par mesure du carbone organique total (COT) pour la phase liquide et par différence pour la phase gazeuse. Les résultats montrent que la majorité du carbone des marcs de raisin est transféré vers l'hydro-char (65-73%). Le carbone total de la phase gazeuse représente entre 15% et 23% du carbone de la biomasse initiale. Le carbone perdu dans la phase liquide est aux alentours de 12% ce qui représente la concentration du carbone des substances organiques solubles dans l'eau comme les monomères de sucres, les furfurals, les acides organiques et les composés phénoliques.

- **Rapports atomiques O/C et H/C de l'hydro-char**

Les rapports atomiques H/C et O/C calculés à partir de l'analyse élémentaire permettent de positionner un combustible solide dans les zones caractéristiques de la biomasse, la tourbe, le lignite, le charbon et l'anthracite sur le diagramme de Van-Krevelen (figure I-19). Ce diagramme fournit des informations générales sur la qualité et la nature du combustible. Les rapports atomiques O/C et H/C faibles limitent la formation des fumés et de la vapeur d'eau. Par conséquent, la perte d'énergie diminue permettant d'améliorer l'efficacité énergétique de la valorisation de l'hydro-char en combustion (Kambo and Dutta, 2015; Liu et *al.*, 2013). L'évolution des rapports atomiques O/C et H/C permet l'estimation du degré de désoxygénation de la biomasse soit par des réactions de décarboxylation ou par de déshydratation. Ces réactions permettent d'éliminer l'oxygène et l'hydrogène sous formes de CO_2 et de H_2O et donc moins de fumées et de vapeur d'eau sont émises dans le cas d'une combustion (Chen et *al.*, 2015a; Smith et *al.*, 2016).

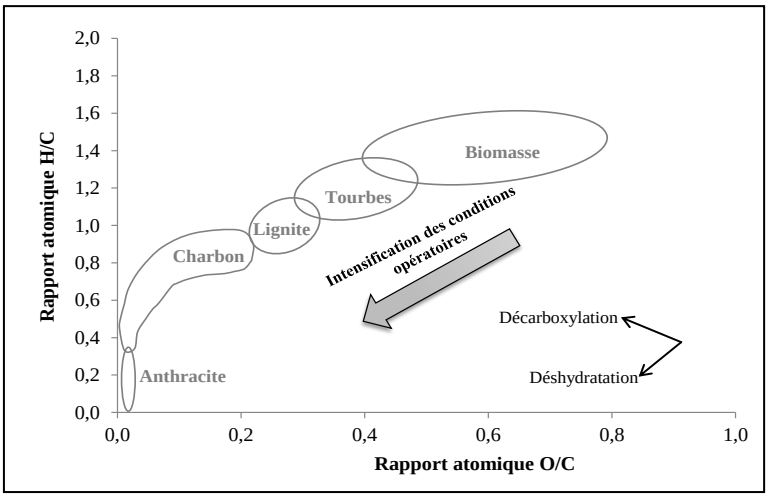


Figure I-19 : Diagramme de Van-Krevelen

Les rapports atomiques O/C et H/C dans la biomasse lignocellulosique sont respectivement dans les gammes 0,8-0,4 et 2,0-1,2 (Chen et *al.*, 2015b). En fonction des conditions opératoires et de la nature de la biomasse, les réactions chimiques du processus HTC diminuent respectivement les rapports atomiques O/C et H/C à 0,5-0,2 et 1,4-0,9 des biomasses du tableau I-11 et les déplacent de la zone caractéristique de la biomasse vers les zones caractéristiques des combustibles fossiles (tourbe, lignite, charbon). Cette évolution est traduite par une carbonisation de la biomasse et l'élaboration d'un hydro-char similaire aux combustibles fossiles en termes de composition chimique.

I.3.2.3) Pouvoir calorifique de l'hydro-char

Le pouvoir calorifique, exprimé en $MJ.kg^{-1}$, représente l'enthalpie nette dégagée lors de la réaction d'un combustible solide avec l'oxygène sous les conditions isothermes. Il traduit la quantité d'énergie chimiquement emmagasinée dans l'échantillon par unité de masse. En d'autres termes, c'est l'énergie théoriquement récupérable dans le cas d'une combustion parfaite. Il s'agit donc d'une propriété importante que nous devons exploiter afin d'étudier ''hydro-char énergie''. À titre indicatif, le pouvoir calorifique est utilisé pour mesurer le rendement d'une chaudière: plus la chaleur récupérée par la chaudière est proche de la chaleur générée par l'hydro-char brûlé, plus le rendement de celle-ci est élevé. Il existe deux modes d'expression du pouvoir calorifique (Deloye, 2007):

- le pouvoir calorifique supérieur (PCS) est l'énergie résultant de la combustion totale à laquelle on ajoute l'énergie que la vapeur d'eau restitue à son environnement en se condensant totalement.

- le pouvoir calorifique inférieur (PCI) est l'énergie résultant de la combustion sans tenir compte de l'énergie liée à la condensation de l'eau. Pour déterminer le pouvoir calorifique inférieur, il est important de mesurer la quantité d'eau condensée dans la bombe calorimétrique, utilisée habituellement pour la mesure expérimentale du pouvoir calorique. Cette quantité d'eau condensée est en rapport direct avec l'humidité et de la teneur de l'échantillon en hydrogène (Chang, 2010):

$$PCI = PCS - TH \times 2,26 - [H] \times 20,3 \ (MJ.kg^{-1})$$

Avec TH : taux d'humidité en fraction
H : teneur en hydrogène en fraction

Tableau I-14 : PCS de différents types de biomasse et les hydro-chars produits (Xiao et *al.*, 2012; Gao et *al.*, 2016; Smith et *al.*, 2016; Volpe and Fiori, 2017; Kim et *al.*, 2017)

	Pouvoir calorifique supérieur ($MJ.kg^{-1}$)					
	Bois de chêne	Tiges de maïs	Mélange pulpe/peau d'olive	Tourbe	Lignite	Charbon sous-bitumineux
Brut	15,4	17,5	21,7	-	-	-
Hydro-char	19,3	29,2	23,5-28,4	18,2	25	28,7

Le tableau I-14 montre que l'HTC est capable d'augmenter jusqu'à 67% le PCS de l'hydro-char par rapport à la biomasse initiale et de récupérer entre 59% et 90% d'énergie de la biomasse brute dans l'hydro-char. La comparaison des valeurs du PCS montre que les hydro-chars issus de l'HTC représentent une alternative prometteuse aux combustibles fossiles tels que la tourbe, le lignite ou le charbon sous-bitumineux en termes du PCS. Ce constat est conforme avec l'évolution des rapports atomiques H/C et O/C des hydro-chars dans le diagramme de Van-Krevelen. Enfin, le tableau I-14 montre que le PCS d'hydro-char est au-dessus des valeurs de pouvoir calorifique ($\geq$ 16,5 $MJ.kg^{-1}$) exigées pour les biocombustibles solides **(NF Biocombustible Solides**)

I.3.2.4) Hydrophobicité de l'hydro-char

Le taux d'humidité d'équilibre (THE) peut être utilisé comme indicateur de l'hydrophobicité d'un combustible solide. Le THE est défini comme étant le taux d'humidité d'un échantillon à l'équilibre thermodynamique avec l'humidité de l'atmosphère environnante pour une humidité relative, une température et une pression données (Kambo and Dutta, 2014). Au cours de l'HTC, les groupes hydroxyles de la biomasse lignocellulosique sont en partie détruits *via* des réactions de déshydratation. Par conséquent, la formation des liaisons hydrogène avec les groupes hydroxyle hydrophile des composants de la paroi cellulaire et

l'absorption de l'humidité par les parois cellulaires diminuent donnant lieu à un résidu moins humide et plus hydrophobique (faible THE) que la biomasse initiale (Yan et *al.*, 2009; Funke and Ziegler, 2010; Bach et *al.*, 2013). Un solide avec un THE faible peut rester stable le long de la période de stockage et de transport sans risque de détérioration biologique (Yan et *al.*, 2009). Mursito et *al.* (2010) ont rapporté que la pression et la chaleur perturbent la nature colloïdale de la matière première au cours de processus HTC et produit un solide avec un THE faible. Kambo and Dutta (2014) et Yan et *al.* (2017) ont rapporté que l'hydro-char est plus hydrophobique que le miscanthus bruts et torréfié et que l'élimination de l'hémicellulose, d'une capacité élevée pour l'absorption de l'eau, et l'augmentation de la proportion de la lignine hydrophobique améliorent l'hydrophobicité de l'hydro-char.

I.3.2.5) Porosité et aire de surface de l'hydro-char

L'étude de la structure physique des hydro-chars est une démarche primordiale pour envisager sa valorisation comme adsorbant, super condensateur d'énergie ou comme capteur de CO_2. Les résultats des différentes techniques de mesure de porosité de l'aire de surface ne sont pas traités d'une manière systématique et les isothermes adsorption/désorption sont très rarement présentées. La figure I-20 présente les résultats d'isothermes d'adsorption d'azote d'hydro-char issu de l'HTC des pailles de riz en fonction de niveau pH de l'eau ajoutée à la biomasse. Les hydro-chars de cette étude (Reza et *al.*, 2015) sont issus de l'HTC des pailles de riz à 260°C durant 60 min avec un rapport massique biomasse/eau fixé à 1/20. L'augmentation faible du volume d'azote adsorbé à (P/P_0) montre que les hydro-chars sont caractérisés par une faible microporosité alors que le plateau à des pressions relatives élevées montre que le nombre des méso-pores et des macrospores est important.

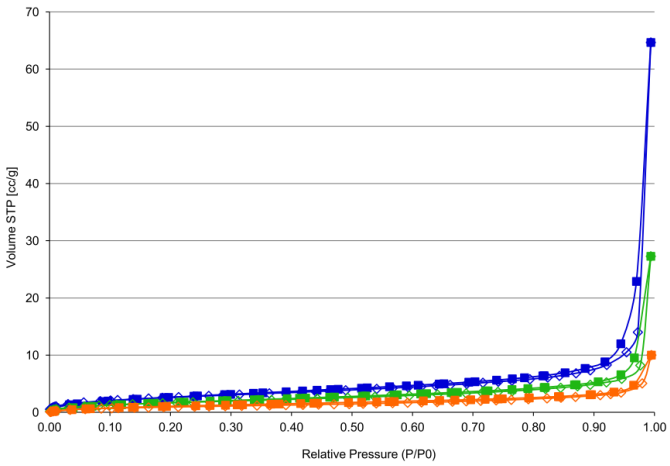


Figure I-20 : Isotherme d'adsorption d'azote de l'hydro-char issu de l'HTC en fonction du niveau pH de l'eau ajoutée aux pailles de riz brutes (Reza et *al.*, 2015)

Mumme et *al.* (2011) ont analysé la porosité et l'aire de surface des hydro-chars issus de l'HTC de la cellulose et de digestat. L'aire de surface BET et le volume des pores des hydro-chars sont respectivement 12-28 $m^2.g^{-1}$ et 0,096-0,369 $cm^3.g^{-1}$. Parshetti et *al.* (2013b) ont montré que l'aire de surface BET d'hydro-char issu des déchets d'extraction d'huile de palme est comprise entre 2,043 et 8,033 $m^2.g^{-1}$ et que le volume des pores varie entre 0,007 et 0,043 $cm^3.g^{-1}$. Les travaux récents de Nizamuddin et *al.* (2016) et Garlapalli et *al.* (2016) ont indiqué que l'aire de surface BET des hydro-chars issus de l'HTC des coques de palme et des digestats est entre 2,93 et 12,60 $m^2.g^{-1}$ et que le volume des pores des hydro-chars varie entre 0,02 et 0,13 $cm^3.g^{-1}$. L'aire de surface de l'hydro-char est très faible comparée au char issu de la pyrolyse qui peut atteindre 1000 $m^2.g^{-1}$ (Mumme et *al.*, 2011). Garlapalli et *al.* (2016) ont rapporté que la structure macro-sphérique amorphe et les substances pigées ou absorbées à la surface de l'hydro-char réduisent sa porosité et son aire de surface BET. Le développement de la porosité et de l'aire de surface des hydro-chars est donc nécessaire pour pouvoir l'utiliser comme super condensateur d'énergie ou en captage de CO_2. Quelques améliorations ont été réalisées par activations thermique, chimique ou physique par CO_2 résultant d'une aire de surface de 77 à 350 $m^2.g^{-1}$ ou même > 3000 $m^2.g^{-1}$ (Romero-Anaya et *al.*, 2014; Sangchoom and Mokaya, 2015).

I.3.2.6) Groupes fonctionnels de l'hydro-char

L'étude des changements dans la composition chimique des hydro-chars est aussi effectuée par spectroscopie infrarouge (IR), basée sur l'absorption rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et de déterminer les groupes fonctionnels dans la biomasse et l'hydro-char. Le signal centré à 3313 cm^{-1} correspond au chevauchement des groupes hydroxyles et amines. Les pics à 2920 cm^{-1} et 2840 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'étirement C─H des groupes méthyle, méthylène et méthyne présents dans la lignine (Xu et *al.*, 2013; Yan et *al.*, 2017) et dans les composés aliphatiques (Xu et *al.*, 2013). Les pics à 1730 cm^{-1}et 1630 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'étirement de C═O des groupes carbonyles conjugués ou non-conjugués avec les anneaux aromatiques (Álvarez-Murillo et *al.*, 2015). Le pic à 1032 cm^{-1} révèle la présence d'une structure saccharide comme l'hémicellulose et la cellulose (Xu et *al.*, 2013; Yan et *al.*, 2017). La figure I-21 présente les spectres IR de bambou brut et des hydro-chars et des chars issus de la torréfaction.

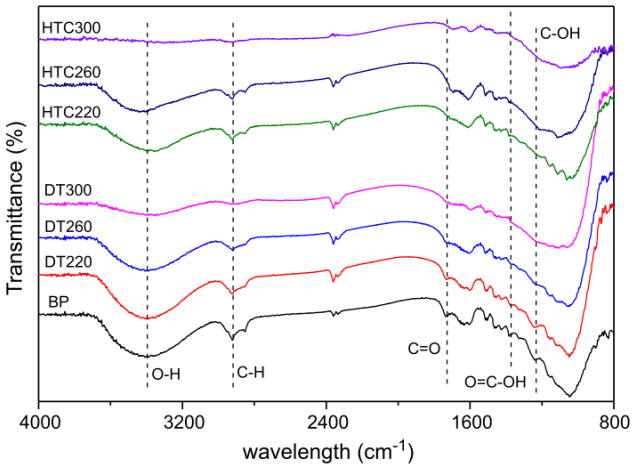


Figure I-21 : Spectres IR de bambou brut (BP), des hydro-chars et des chars issus de la torréfaction (DT) produits à 220, 260°C et à 300°C (Yan et *al.*, 2017)

Yan et *al.* (2017) ont rapporté que la diminution des pics attribués aux groupes hydroxyle et carboxyle avec l'augmentation de la température indique que des réactions de déshydratation et de décarboxylation ont eu lieu au cours de processus HTC. Les pics entre 1400 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} attribués à la lignine sont présents mais ils diminuent lorsque la température augmente. En effet, la lignine n'était pas complètement décomposée au cours de l'HTC et certaines structures intermédiaires et fragments issus de la lignine restent en hydro-char. La disparition du pic à 1730 cm^{-1} présent dans la matière première indique que la dégradation de l'hémicellulose a eu lieu au cours de processus HTC.

Pala et *al.* (2014) ont expliqué que les pics à 2920 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} observés dans les marcs de raisin et les hydro-chars produits montrent la présence des structures aliphatiques et hydro-aromatiques. Le spectre du pic à 1743 cm^{-1} diminue avec l'augmentation de la température et disparaisse à 250°C et 275°C à cause de la décomposition de l'hémicellulose à basses températures comparée à la cellulose et à la lignine. Les pics aux alentours de 1612-1450 cm^{-1}, correspondent aux étirements de C=C des groupes aromatique de la lignine, et leur présence dans tous les hydro-chars montre que des fragments de lignine et des substances intermédiaires sont restés dans les hydro-chars, c.-à-d. la lignine n'était pas décomposée totalement sous les conditions de l'HTC étudiées.

I.3.3. Effet des conditions opératoires sur le procédé HTC

Le rendement et les propriétés physico-chimiques des produits d'HTC dépendent de la nature de la biomasse et des conditions opératoires du procédé telles que la température, la durée du traitement et le rapport massique biomasse/eau. Selon les conditions opératoires, il

est possible de maximiser le rendement d'une phase par rapport aux autres et conférer à l'hydro-char les propriétés souhaitables pour une voie de valorisation choisie. Ci-après nous détaillons l'effet de la nature de la biomasse et des principaux paramètres opératoires du processus HTC sur les propriétés et le rendement en hydro-char.

I.3.3.1) Effet de la nature et de la composition de la biomasse

La littérature rapporte que chacun des constituants de la biomasse végétale (i.e. hémicellulose, cellulose, lignine) se décompose à des vitesses et des plages de températures différentes dans un milieu réactionnel aqueux. L'hémicellulose se décompose en premier à environ 160°C, alors que la cellulose se décompose environ sur la plage 180-220°C. En raison de la stabilité thermique de la lignine, celle-ci se dégrade sur une plage plus large qui s'étale des températures de la zone quasi-critique à la zone supercritique de l'eau. La proportion de chaque polymère dans la biomasse brute a une influence significative sur la distribution des produits d'HTC ainsi que sur le comportement thermique de la biomasse. Les résultats de l'HTC des différents composants de la biomasse (lignine, cellulose, hémicellulose) montre que le rendement en hydro-char dépend de la nature de la matière première. En effet, la structure phénolique stable de la lignine favorise la formation (i) d'un hydro-char poly-aromatique *via* les interactions solide-solide des fragments non-dissouts de la lignine et (ii) d'un hydro-char poly-phénolique *via* des réactions de polymérisation des fragments dissouts de lignine, se traduit par un rendement massique élevé d'hydro-char issu de l'HTC de la lignine (Kang et *al.*, 2012). Kambo and Dutta (2015a) ont rapporté qu'une biomasse avec un rapport hémicellulose/lignine faible produit une quantité élevée de l'hydro-char. .

I.3.3.2) Effet de la température

La température du traitement HTC joue sur la vitesse et la nature des réactions de dégradation hydrothermale de la biomasse: l'hydrolyse du glucose à 270°C prend quelques secondes alors que sa dégradation dure plusieurs heures à 150°C (Funke and Ziegler, 2010). Ce paramètre affecte indirectement l'HTC en changeant les propriétés de l'eau pure. La constante diélectrique de l'eau diminue de 40 $F.m^{-1}$ (180°C et 10 bar) à 28 $F.m^{-1}$ (250°C et 40 bar) ce qui augmente la solubilité des composants organiques de la biomasse dans l'eau souscritique (Pavlovič et *al.*, 2013; Kambo and Dutta, 2015a). De plus, le produit ionique (K_w) varie de $10^{-11,6}$ (180°C) à 10^{-11} (250°C) favorisant les réactions catalysées acido-basiques (Pavlovič et *al.*, 2013; Kambo and Dutta, 2015a).

- **Rendement massique en hydro-char**

Saqib et *al.* (2015) ont étudié l'influence de la température sur le rendement massique en hydro-char. La masse d'hydro-char récupérée diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à 220°C tandis que le taux de cendres passe de 11% à 21%. Un rendement maximal en hydro-char de 71% a été obtenu à 200°C alors qu'une température de 250°C produit seulement 57% d'hydro-char. Pala et *al.* (2014) ont réalisé une étude sur la conversion des marcs de raisin par torréfaction et par HTC. Les auteurs ont fixé les conditions opératoires suivantes pour les essais d'HTC: T = 175-275°C, t = 30 min, rapport biomasse/eau = 1/4. L'augmentation de la température de 180°C et 225°C a diminué la production d'hydro-char de 2% alors qu'une baisse ~12% a été observée entre 250°C et 275°C. Kang et *al.* (2012) ont étudié l'influence de la température (225-265°C) sur la conversion de différents types de biomasse par HTC. Les résultats montrent une légère diminution de la masse d'hydro-char comparée aux études précédentes due à la nature de la biomasse et aux conditions opératoires. Le rendement massique des hydro-chars issus de l'HTC de la farine du bois, de D-xylose, de cellulose et de la lignine sont respectivement 58-52%, 53-49%, 59-53% et 50-46%.

- **Distribution des différentes phases obtenues en HTC**

Hoekman et *al.* (2011) ont montré que le rendement massique en hydro-char issu de l'HTC d'un mélange de bois pin/sapin (t = 30 min, rapport biomasse/eau = 1/8) diminue de 69% à 50% entre 215°C et 255°C puis se stabilise à ~50% pour 295°C. Le rendement massique en gaz (CO_2 majoritaire) augmente avec l'augmentation de la température alors que la production de la phase liquide reste stable (12-15%) sur toute la gamme de température. Basso et *al.* (2015a) ont étudié l'influence de la température (T = 180-250°C, t = 1 h, rapport biomasse/eau = 1/5) sur la conversion des marcs de raisins par HTC. L'augmentation de la température de 180°C à 250°C diminue de 13% le rendement massique en hydro-char. Par ailleurs, la production de la phase gazeuse augmente de 2% à 7%. Cette étude fournit ainsi des données expérimentales intéressantes sur l'évolution de la composition des gaz issus de l'HTC en fonction de la température. Les résultats montrent que le gaz est majoritairement composé de CO_2 (98 à 99%) à 180°C alors que moins de CO_2 et plus de CO sont produits avec l'augmentation de la température avec la présence en traces du CH_4 et d'H_2

- **Analyse élémentaire et pouvoir calorifique des hydro-chars**

Benavente et *al.* (2015) ont étudié l'effet de la température (200-250°C) et de la durée de traitement (2-24 h) sur les propriétés des hydro-chars issus de l'HTC de différents types de biomasse. Les résultats de l'analyse élémentaire montrent que la teneur en hydrogène des hydro-chars reste constante alors que sa teneur en oxygène diminue avec l'augmentation de la température et de la durée de traitement. En revanche, la teneur d'hydro-char en carbone augmente par rapport celle de la biomasse initiale : grignons d'olive (63-73% *vs.* 56%); déchets de conserve d'artichaut (45-66% *vs.* 43%); déchets de jus d'orange (63-68% *vs.* 45%). Yan et *al.* (2009) ont montré que la conversion par HTC du bois à encens à 200°C pendant 30 min augmente le pouvoir calorifique de l'hydro-char de 16 à 17 $MJ.kg^{-1}$. Le pouvoir calorifique le plus élevé (20 $MJ.kg^{-1}$) a été observée à 240°C. Au-delà de 240°C, une légère baisse du pouvoir calorifique a été observée.

Hoekman et *al.* (2011) ont montré que le processus HTC intensifie de 19% à 39% le pouvoir calorifique de la biomasse dans les hydro-chars produits respectivement à 215°C et à 255°C (23 à 28 $MJ.kg^{-1}$ *vs.* 20 $MJ.kg^{-1}$). Liu et *al.* (2013) ont comparé les résultats d'analyses élémentaires et du pouvoir calorifique des hydro-chars issus des fibres de coco et des feuilles d'eucalyptus avec le lignite. La teneur en carbone et le pouvoir calorifique augmentent avec l'augmentation de la température (200-375°C) alors que sa teneur en oxygène diminue. Une légère diminution de la teneur en hydrogène a également été observée. Ce changement est traduit par la diminution des rapports atomiques H/C et O/C par rapport les biomasses brutes même pour l'hydro-char produits à une température relativement basse (200°C). Les résultats montrent que les rapports atomiques H/C et O/C d'hydro-char produits à 250°C sont inférieurs à ceux du lignite.

- **Analyse immédiate**

Liu et *al.* (2013) ont montré que le taux de cendres diminue à 300°C pour les fibres de noix de coco et 350°C pour des feuilles d'eucalyptus et augmente lorsque la température atteint les 375°C. En effet, la matière minérale présente dans la biomasse devient moins soluble et se précipite dans la phase liquide. Le dépôt de ces minéraux sur l'hydro-char et l'absence de l'étape de lavage peuvent expliquer l'augmentation de taux de cendres des hydro-chars. Sermyagina et *al.* (2015) ont observé une diminution d'environ 38% de l'indice de la matière volatile de l'hydro-char issu de l'HTC des morceaux du bois fibreux à 250°C (t

= 6 h, rapport biomasse/eau = 1/6). La même étude rapporte que le taux du carbone fixe augmente avec l'augmentation de la température de 9% pour la biomasse brute à 20%, 36% et 47% pour les hydro-chars produits respectivement à 180°C, 220°C et 250°C.

I.3.3.3) Effet de la durée de traitement

L'optimisation de la température et de la durée de traitement permet de trouver un compromis entre la qualité (teneur en carbone et pouvoir calorifique) et le rendement massique en hydro-char. La mise en œuvre du processus HTC à basses températures et courtes durées de traitement améliore le rendement en hydro-char mais montre une faible efficacité de condensation du carbone et d'élimination d'oxygène. Cependant, les hautes températures et les durées de traitement longues présentent un comportement complètement à l'opposé (Dinjus et *al.*, 2011; Kambo and Dutta, 2015a).

Benavente et *al.* (2015) ont montré que la teneur en carbone de l'hydro-char issu des marcs de raisin augmente et sa teneur en oxygène diminue avec l'augmentation de la durée de traitement et de la température. L'hydrogène, l'azote et le taux de cendres ne semblaient pas affectés par l'augmentation des paramètres opératoires étudiés. La teneur en soufre est extrêmement faible et souvent égale à zéro. Le rapport atomique O/C diminue avec l'augmentation de la durée de traitement et de la température: 0,54 pour la biomasse brute et 0,21 pour l'hydro-char. Hoekman et *al.* (2011) ont étudié l'influence de la durée de traitement (5-60 min) et de la température (215-295°C) sur l'HTC d'un mélange du bois de sapin/pin. Les auteurs ont remarqué que le rendement massique en hydro-char diminue avec l'augmentation de la durée de traitement. La quantité du gaz a augmenté alors que la concentration des composés solubles était constante. Les résultats montrent que la température a un effet plus significatif que la durée de traitement sur la distribution des produits solide, liquide et gazeux de l'HTC. L'HTC intensifie environ 45% la densité énergétique (PCS hydro-char/PCS biomasse) à 295°C. Un effet de la durée de traitement sur le contenu énergétique d'hydro-char a été observé: le pouvoir calorifique d'hydro-char produit à 255°C augmente de 25 à 29 $MJ.kg^{-1}$ entre 5 et 60 min.

I.3.3.4) Effet du rapport massique biomasse/eau

La distribution et la mobilité des substances issues de la décomposition de la biomasse au cours de l'HTC dans la phase liquide où elles gardent sa réactivité dépendent de la proportion d'eau dans le réacteur HTC. Une concentration élevée de biomasse, c.-à-d. un

rapport massique biomasse/eau élevé, conduit à un rendement élevé en produit solide et en HMF (hydroxyméthylfurfural) même si la durée de traitement est courte pour atteindre l'état d'équilibre pour la formation d'HMF (Funke and Ziegler, 2010). De plus, un rapport massique biomasse/eau élevé concentre les monomères dans la phase liquide et favorise la formation d'hydro-char *via* des réactions de polymérisation à des temps de réaction courts (Funke and Ziegler, 2010; Jain et *al.*, 2016). En dépassant certain seuil de concentration, l'hydrolyse des fragments présents dans la phase liquide est incomplète et la formation des polymères solubles est élevée favorisant la production de la bio-huile à la place de l'hydro-char (Möller et *al.*, 2011; Jain et *al.*, 2016).

La diminution de la concentration de biomasse, c.-à-d. un rapport massique biomasse/eau faible, réduit les réactions entre les fragments et les monomères présents dans la phase liquide pour former l'hydro-char *via* des réactions de polymérisation. Pour un rapport biomasse/eau proche de zéro, la biomasse est presque totalement dissoute dans la phase liquide laissant derrière une faible quantité d'hydro-char (Funke and Ziegler, 2010; Jain et *al.*, 2016). L'eau augmente la perte du carbone de la biomasse initiale par unité de masse dans la phase liquide. Donc le rendement en hydro-char diminue au profit d'une phase liquide qui augmente en teneur en carbone générant des eaux usées concentrées en demande chimique en oxygène (DCO) (Libra et *al.*, 2011). Ainsi le liquide HTC nécessite un traitement supplémentaire avant son retour dans le milieu naturel ou sa réutilisation. De plus, l'approvisionnement continu du processus en eau est l'un des défis majeurs de fonctionnement d'une installation HTC à l'échelle industrielle en raison des quantités importantes d'eau générées. Par conséquence, un recyclage des eaux usées est capitale pour améliorer l'efficacité globale du processus HTC et diminuer les coûts d'exploitation (Kambo and Dutta, 2015a).

I.3.3.5) Effet de la pression

Au cours d'HTC, la distribution des fractions solides de la biomasse est basée sur les forces gravitationnelles et la convection naturelle dans la phase liquide pendant la période de chauffage dans le cas d'un réacteur non-agité. La simulation de la pression litho statique conduit au compactage du solide et à une réduction de son volume libre. L'élimination des constituants de la biomasse est généralement plus facile sous une pression élevée. On suppose que les gaz encapsulées sont compactés et dissouts plus facilement dans l'eau facilitant l'accès du liquide dans la structure du solide (Funke and Ziegler, 2010). Bach et *al.* (2013) ont montré que la pression a un effet faible sur le rendement d'hydro-char issu de l'HTC du bois

d'épicéa. Le rendement du solide diminue de 76,4% à 71,9% quand la pression passe de 15,54 bars à 250 bars indiquant que l'augmentation de la pression tend à favoriser la décomposition de la biomasse. L'effet peut être expliqué par l'augmentation de la conductivité thermique de l'eau avec la montée de la pression. Une autre possibilité de cette réduction du rendement du solide peut être due à l'hydrolyse acide de l'hémicellulose et de la cellulose en raison du changement de l'acidité de l'eau souscritique avec l'augmentation de la pression.

I.3.3.6) Effet de catalyseur

Une série de catalyseurs ont été étudiés dans la littérature pour accélérer les mécanismes réactionnels et les vitesses de la décomposition hydrothermale de la biomasse. L'ajout des catalyseurs comme H_2SO_4 ou H_3PO_4 favorise les réactions de déshydratation permettant la production du 5-HMF et ces dérivés à des concentrations élevées. Par ailleurs, l'ajout du NaOH freine la formation de 5-HMF et augmente la génération d'acétol et d'acide acétique (Funke and Ziegler, 2010; Möller et *al.*, 2011; Jain et *al.*, 2016).

Un milieu réactionnel acide améliore la rupture des liaisons hydrogène liant les différents polymères constituant la biomasse et dégrade une fraction importante d'hémicellulose (Reza et *al.*, 2015). La différence entre les taux globaux de conversion de la biomasse par HTC des systèmes catalysés ou non-catalysés devient négligeable à des températures élevées: les réactions de dégradation hydrothermale de la biomasse dépendent de la température (Möller et *al.*, 2011). Reza et *al.* (2015) ont montré qu'une eau acide (pH = 2) ajoutée à la biomasse initiale diminue en moyenne de 5% le rendement massique d'hydro-char issu de l'HTC des pailles de riz à 200°C et à 260°C. L'étude a montré que l'HTC est dominée par la température et que les différents composants de la biomasse sont vulnérables à des niveaux faibles de pH. La même étude a montré qu'environ 85% d'hémicellulose a été dégradée à un niveau de pH compris entre 3 et 10, 91% en milieu acide (pH = 2) et 73% en milieu basique (pH = 12). Lynam et *al.* (2012) ont montré que l'ajout du lactate de Ca, de propionate de Ca, d'acétate de Ca et de formiate de Ca n'affecte pas le rendement énergétique du processus HTC. Par contre, le rendement énergétique du processus HTC est supérieur à 90% suite à l'ajout de chlorure de Ca et de Li.

I.3.4. Voies de valorisation d'hydro-char

À ce jour, les hydro-chars issus de l'HTC de la biomasse peuvent être utilisés dans cinq types d'application: énergie, adsorption, captage de CO_2, stockage d'hydrogène et support de catalyseurs.

- **Énergie**

La teneur élevée en oxygène, les métaux alcalins (Na, K) et alcalino-terreux (Mg, Ca), la nature hydrophile, le pouvoir calorifique et la teneur en carbone faible de la biomasse rendent difficile son utilisation comme fuel solide (Kambo and Dutta, 2015a; Smith et *al.*, 2016; Fang et *al.*, 2017). Yan et *al.* (2017) ont montré que l'hydro-char issu de l'HTC de bambou est caractérisé par un pouvoir calorifique similaire au charbon. D'après les auteurs, l'augmentation du pouvoir calorifique d'hydro-char est due à l'augmentation de sa teneur en carbone, à la diminution de son indice de la MV et à la formation des composants intermédiaires au cours de processus HTC piégé dans sa structure.

Volpe and Fiori (2017) ont étudié la conversion par HTC d'un mélange de pulpe et de peau d'olive. En fonction des conditions opératoires, le PCS des hydro-chars augmente de 8% à 23% comparé à la biomasse initiale et la récupération d'énergie accessible de la matière première dans les hydro-chars produits est entre 69% et 91%. Après avoir tester une large variété de biomasses, Smith et *al.* (2016) ont rapporté que pour certains types de biomasse, le processus HTC permet la production d'un hydro-char similaire au charbon, facilement friable et plus dense en énergie que la matière première. Une fraction importante de potassium et de sodium a été éliminée au cours de processus HTC ce qui réduit les risques d'encrassement et de scorie d'équipements de combustion d'hydro-char.

Düdder et *al.* (2016) ont montré que les propriétés structurelles (ATR-IR, NMR) des hydro-chars issus de l'HTC de la cellulose sont comparables avec le lignite. Les expériences d'ATG sous air synthétisé (20% O_2/80% He) ont montré que le comportement de combustion d'hydro-car issu de l'HTC de la cellulose est similaire à celui de lignite sans les minéraux. Parshetti et *al.* (2013b) ont rapporté que les hydro-chars issus des déchets d'extraction d'huile de palme contient entre 50% et 66% du carbone. L'efficacité de rétention d'énergie accessible de la matière première dans les hydro-chars était comprise entre 68% et 78%. Les résultats ont montré que l'ajout de l'hydro-char au charbon améliore son comportement de combustion pour la génération d'énergie.

Tremel et *al.* (2012) ont étudié la gazéification en lit entrainé des hydro-chars issus de l'HTC du bois hêtre. Les résultats des tests de gazéification ont montré que l'ajout d'hydro-char au charbon facilite la gazéification de ce dernier en lit fluidisé entrainé. La demande énergétique d'étape de pulvérisation du charbon (36-54 kJ/kg dans les grandes unités) dépend de la qualité du fuel solide. Les expériences de pulvérisation réalisées par Tremel et *al.* (2012) ont montré que: (i) l'HTC améliore les propriétés de pulvérisation de la biomasse (forme sphérique, distribution de la taille des particules), et (ii) l'énergie consommée pour la pulvérisation d'hydro-char issu de l'HTC du bois (130 $kJ.kg^{-1}$) est comparable au bois torréfié (135 $kJ.kg^{-1}$) et largement plus faible que le bois brut (700 $kJ.kg^{-1}$).

- **Adsorbant**

Parshetti et *al.* (2014) ont étudié le potentiel des hydro-chars issus de l'HTC des déchets alimentaires urbains pour l'élimination d'acridine orange (OA) et du Rhodamine 6G (RG6). Les résultats ont montré que l'hydro-char sans activation a une excellente capacité d'adsorption pour éliminer les colorants présents dans l'eau (79,4 mg AO/g hydro-char, 71,4 mg RG6/g hydro-char). Kumar et *al.* (2011) ont rapporté que l'hydro-char sans activation issu de l'HTC du panic érigé peut être utilisé comme adsorbant pour l'élimination d'uranium contenant dans les eaux-souterraines. La capacité d'adsorption d'uranium a été trouvé 2,1 mg U/g hydro-char mais un pH neutre peut maximiser la capacité d'adsorption jusqu'à 4 mg U/g hydro-char. Liu and Zhang (2009) ont rapporté que la surface des hydro-chars bruts issus de l'HTC du bois de pin et des balles de riz est riche en groupes fonctionnels oxygéné ce qui améliore leurs efficacité pour l'élimination du plomb. La capacité d'adsorption du plomb était trouvée de 4,2 mg Pb/g hydro-char issu du bois de pin et 2,4 mg Pb/g hydro-char issu des balles du riz. Liu et *al.* (2010) ont rapporté que le traitement HTC du bois de pin augmente de 95% la présence des groupes d'oxygène (carboxylique et groupe phénolique, etc.) à la surface d'hydro-char. Malgré l'aire de surface BET faible d'hydro-char comparé au char de la pyrolyse à 700°C, la capacité d'hydro-char à éliminer le Cu (II) était plus élevée en raison de la domination des réactions d'échange d'ion au cours du mécanisme d'élimination du Cu (II).

Il existe plusieurs méthodes d'activation d'hydro-char dans la littérature. Jain et *al.* (2015a) ont étudié la possibilité d'élaborer un charbon actif à partir d'hydro-char issu de l'HTC des noix de coco. L'activation physico-chimique des hydro-chars a été effectuée par l'ajout d'une solution de $ZnCl_2$ (dans le cas où $ZnCl_2$ n'a pas été ajouté au cours de traitement HTC) à l'hydro-char suivi par une étape de séchage à 105°C pendant 12 h. Enfin, une

activation sous N_2 et sous CO_2 à 800°C pendant 2 h a été appliquée. L'activation physico-chimique d'hydro-char a augmenté d'environ 80% l'aire de surface des méso-pores comparée à l'hydro-char brut permettant d'atteindre une capacité d'adsorption de 264 mg phénol/g hydro-char. Dans une autre étude, Jain et *al.* (2015b) ont préparé le charbon actif d'une aire de surface élevée *via* l'ajout d'H_2O_2 comme agent oxydent au cours de processus HTC des noix de coco. Ce traitement a rendu l'hydro-char actif plus riche en groupes fonctionnels oxygénés en surface. De plus, il a augmenté de 40% l'aire de surface des méso-pores et améliorer la capacité d'adsorption d'hydro-char à éliminer le Rhodamine B (714 mg/g).

Regmi et *al.* (2012) ont étudié l'effet d'activation chimique (ajout KOH à température ambiante) d'hydro-char issu de l'HTC du panic érigé sur sa capacité à éliminer par adsorption le Cd^{2+} et le Cu^{2+}. Les résultats ont montré que l'hydro-char actif permet d'éliminer jusqu'à 100% de Cu^{2+} et de Cd^{2+} alors que l'hydro-char brut le charbon actif commercial éliminent respectivement 16% et 4% de Cu^{2+} et 5,6% et 7,7% de Cd^{2+}.

- **Captage de CO_2 et stockage d'hydrogène**

Sevilla et *al.* (2011) ont montré que la surface des hydro-chars issus de sciures du bois d'eucalyptus et des pailles d'orge était riche en groupes fonctionnels d'oxygène (carbonyle, carboxyle, hydroxyle, quinone et ester) expliquant l'affinité élevée des hydro-chars avec l'eau (propriété hydrophile) permettant d'envisager leurs utilisations en captage de CO_2 dans l'atmosphère. Sangchoom and Mokaya (2015) ont procédé à une activation chimique (ajout de KOH) de l'hydro-char issu de l'HTC de la lignine. Les hydro-chars actifs ont une aire de surface de 1157-3235 $m^2.g^{-1}$ et un volume des pores de 0,59-1,77 $cm^3.g^{-1}$. Les résultats ont montré que les hydro-chars actifs hautement microporeux sont capables de capter 17,3 $mmol.g^{-1}$ de CO_2 à 25°C et 20 bars et environ 6,2% d'hydrogène à -196°C et 20 bars.

- **Support de catalyseurs**

Li et *al.* (2014) ont utilisé l'hydro-char issu de l'HTC de glucose comme support catalytique à base de montmorillonite (Mt) pour l'élimination du Cr (VI). Ce nouvel adsorbant (Mt-spC) a montré une excellente capacité d'adsorption du Cr (VI) (156,25 mg/g). Yan et *al.* (2015) ont préparé des nanoparticules du carbone encapsulé par du fer avec les sucres issu du bois et une solution du chlorure ($FeCl_2$) du fer (II). Les nanoparticules du carbone encapsulé par du fer ont montré un effet catalytique excellent dans les tests de synthèse de biocarburant *via* le procédé catalytique Fischer-Tropsch.

I.4. Choix de la biomasse

L'étude bibliographique a montré que l'HTC permet la conversion de la biomasse à fort taux d'humidité sans l'étape de séchage consommatrice d'énergie. Pour notre étude, les grignons d'olive représentent un bon candidat pour le procédé HTC en raison de leur taux d'humidité élevé variant de 45% à 70% en fonction de la technologie d'extraction d'huile d'olive. De plus, ces déchets ne sont pas en compétition avec d'autres produits de l'agriculture alimentaire et constituent un gisement important (420 000 t/an au Maroc). Les procédés d'extraction d'huile d'olive ainsi que la composition et les voies de valorisation des grignons d'olive sont présentés dans la section suivante.

I.4.1. Grignons d'olive

Le conseil oléicole international a rapporté que la production mondiale d'huile d'olive de la compagne 2016-2017 est aux alentours de 2 539 000 t dont 90% de la production est concentrée dans les pays d'Europe méditerranéenne et d'Afrique du nord. La production considérable d'huile d'olive génère des quantités importantes de déchets appelés 'grignons d'olives'. À titre d'exemple, l'Espagne et le Maroc génèrent respectivement 4 000 000 et 420 000 de tonnes de grignons d'olive par an (Alburquerque, 2004). En effet, 35-40 g/100 g des olives extraites sont libérés sous forme de déchets, constitués de la peau, de la pulpe et des fragments de noyaux d'olive plus l'eau et l'huile résiduelle (Yanık, 2017).

En fonction de la technique d'extraction d'huile d'olive, il existe trois types de grignons d'olive. La première technique est l'extraction par pressage qui génère deux phases: (i) l'huile et l'eau et (ii) les grignons d'olive. La deuxième technique est l'extraction par centrifugation à 3-phases avec l'adjonction de l'eau. Cette technologie génère trois phases: (i) la margine, (ii) l'huile, et (iii) les grignons d'olive. La troisième technique d'extraction d'huile d'olive est le processus de centrifugation à 2-phases. L'extraction s'effectue sans l'adjonction de l'eau et génère deux phases seulement: (i) l'huile et (ii) les grignons d'olive et la margine.

I.4.1.1) Modes d'extraction d'huile d'olive

L'olive est constituée de 70-90% de pulpe, 9-27% de noyau et de 2-3% de graines plus l'eau et l'huile, concentrées essentiellement dans la pulpe et les graines (Alburquerque, 2004). En fin du mois d'octobre, les olives commencent à tourner du vert au noir en passant par le violacé. Avant l'extraction, les olives sont défeuillées, dépierrées puis lavées avec de l'eau

froide pour éviter la détérioration de la qualité d'huile (Benyahia and Zein, 2003; Flottweg, 2017). D'abord, les olives sont broyées afin de détruire les tissus végétaux et de libérer les gouttelettes d'huile emprisonnées dans les cellules d'olive (Olivier de Provence, 2013). La pâte obtenue est constituée d'une fraction solide (fragments de noyaux, peau et pulpe d'olive) et d'une fraction liquide (huile et eau de végétation, c.-à-d. l'eau contenue dans les cellules de l'olive) (Chouchene, 2012). Ensuite, la pâte est modérément fluidifiée avec de l'eau tiède et malaxée dans un bac en inox afin d'optimiser le rendement d'extraction. Selon la variété d'olive, l'opération de malaxage s'effectue à 27°C pendant 30 à 40 minutes ce qui permet d'amalgamer les microparticules d'huile et de faciliter leur extraction (Benyahia and Zein, 2003; Flottweg, 2017; L'Oulibo, 2017). Enfin, la pâte est acheminée vers les systèmes discontinu ou continu d'extraction d'huile d'olive. Les différentes étapes et technologies d'extraction d'huile d'olive sont illustrées dans la figure I-22.

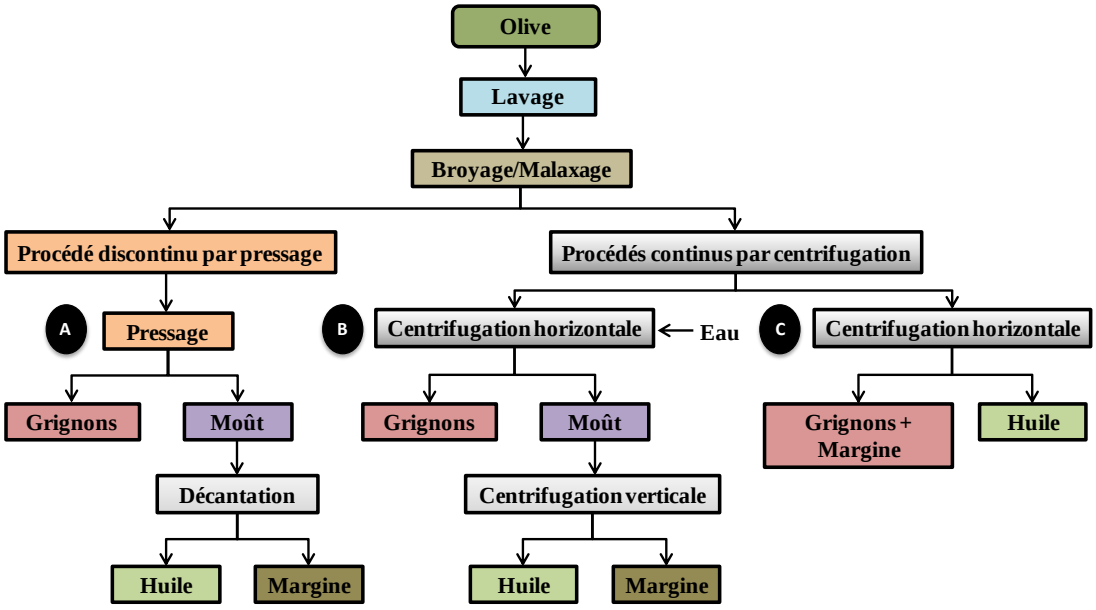


Figure I-22 : Technologies d'extraction d'huile d'olive: extraction par pressage (A), extraction par centrifugation à 3-phases (B) et à 2-phases (C)

- **Procédé discontinu d'extraction d'huile d'olive par pressage**

Ce procédé consiste à empiler la pâte issue de l'étape de broyage dans des scourtins (5-10 kg/scourtin) et à appliquer des pressions élevées sur le système à l'aide des presses hydrauliques ou à vis métallique pour drainer l'huile. Le type d'unité d'extraction d'huile d'olive dépend de la pression exercée: (i) 100 $kg.cm^{-2}$ dans les unités traditionnelles, (ii) 200 $kg.cm^{-2}$ dans les unités semi-modernes, et (iii) 400 $kg.cm^{-2}$ dans les unités modernes équipées d'une super-presse. L'huile et la margine de la phase liquide sont séparées par décantation

statique dans des bassins en ciment ou en faïence. L'extraction d'huile d'olive par pressage génère 455 kg de grignons d'olive pour 1 000 kg d'olive. Le taux d'humidité des grignons d'olive est compris entre 25% et 35% alors que leur teneur en huile résiduelle est 3-9% (Chimi, 2006; International Olive Council, 2006).

- **Procédés continus d'extraction d'huile d'olive par centrifugation**

Dans les systèmes continus, les olives subissent les mêmes étapes d'effeuillage, d'épierrage, de lavage, de broyage et de malaxage que le procédé discontinu d'extraction d'huile d'olive par pressage. L'extraction s'effectue dans une centrifugeuse horizontale capable de séparer les fractions de la pâte d'olive comme suit (Benyahia and Zein, 2003):

- les grignons d'olive (ρ = 1,2 kg.dm^{-3}) récupérés loin de l'axe de tour,
- les margines (ρ = 1,0-1,1 kg.dm^{-3}) trouvées sur l'anneau intermédiaire,
- l'huile (ρ = 0,9 kg.dm^{-3}) restée autour de l'axe.

La figure I-23 présente un exemple d'une chaine continue d'extraction d'huile d'olive par centrifugation.

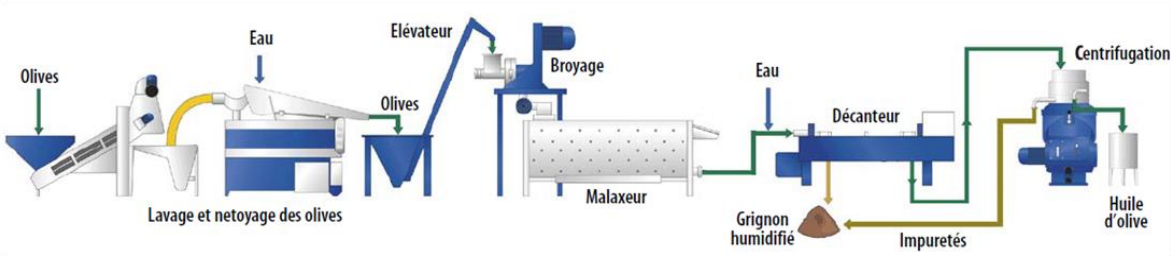


Figure I-23 : Exemple d'une chaîne continue d'extraction d'huile d'olive (Chimi, 2006)

- Centrifugation continue à trois phases

L'utilisation des installations d'extraction d'huile d'olive par centrifugation à 3-phases a commencé dans les années 1970. Dans le décanteur à 3-phases, la pâte est séparée par centrifugation en huile, margine et en grignons d'olive. Comme le montre la figure I-23, les unités d'extraction à 3-phases sont équipées de deux centrifugeuses : horizontale pour séparer les grignons et la phase liquide et verticale pour séparer l'huile et la margine. De l'eau tiède (20-25°C) est ajoutée en amont de la centrifugeuse horizontale (1 L/kg de pâte d'olive) pour diluer et fluidifier la pâte. Ce système génère environ 550 kg de grignons d'olive et 1-1,6 m^3 d'eaux usées par 1 000 kg d'olive. Le taux d'humidité et la teneur en huile résiduelle des grignons d'olive sont respectivement 45-55% et 2,5-6% (Alburquerque, 2004; Chimi, 2006; Reacm and Anatolikis , 2008; Flottweg, 2017).

- Centrifugation continue à deux phases

Le processus continu d'extraction d'huile d'olive par centrifugation à 3-phases présente plusieurs avantages (automatique, huile d'une qualité meilleure, petit espace) comparé au procédé de pressage mais il présente aussi quelques inconvénients comme la consommation élevée de l'eau et de l'énergie, la génération des quantités importantes d'eaux usées (Roig et *al.*, 2006). Dans le but de réduire la consommation en eau et de diminuer la génération de l'eau du procédé, l'extraction d'huile d'olive par centrifugation à 2-phases a été développée dans les années 1990. Le procédé consiste à séparer l'huile et les grignons d'olive mélangés avec la margine de la pâte d'olive sans l'adjonction de l'eau (Chimi, 2006; Flottweg, 2017). Ce système génère environ 800 kg de grignons d'olive et 0,2 m^3 d'eaux usées par 1000 kg d'olive (Alburquerque, 2004). Les grignons d'olive contiennent entre 2% et 3,5% d'huile résiduelle. Le taux d'humidité relativement élevé (60-70%) des grignons d'olive complique l'extraction d'huile de grignons (extraction secondaire) issus d'extraction d'huile d'olive par centrifugation à 2-phases (International Olive Council, 2006; Roig et *al.*, 2006).

I.4.1.2) Composition et voies de valorisation des grignons d'olive

La pulpe et le noyau représentent respectivement 10-35% et 12-45% de la masse totale des grignons d'olive et leur taux d'humidité varie entre 25% et 70% selon le procédé d'extraction d'huile d'olive appliqué (International Olive Council, 2006; Dermeche et *al.*, 2013; de la Casa and Castro, 2014). Les grignons d'olive contiennent 25-54% de carbone total, 0,2-1,8% d'azote totale et 1,4-4% de matière inorganique (K, Ca, P, Na, Mg, Cu et Fe) (Alburquerque, 2004; Dermeche et *al.*, 2013). Cette dernière peut atteindre 15% en raison du ramassage d'olive du sol et l'absence de l'étape de lavage lors de leur mise en œuvre dans les procédés d'extraction d'huile d'olive (Nefzaoui, 1991; Alburquerque, 2004).

Les grignons d'olive contiennent également 0,8-19% de sucres (glucose, xylose, arabinose, mannose, galactose), 3,5-18% de lipides, 3-11% de protéines, 8-19,5% de matières grasses et 0,2-2,4% de polyphénols (Alburquerque, 2004; Dermeche et *al.*, 2013). Ces derniers sont composés de tyrosol, hydroxytyrosol, oleuropéine, *verbascoside*, acide p-coumarique et acide vanillique (Dermeche et *al.*, 2013; Rodrigues et *al.*, 2015; Roselló-Soto et *al.*, 2015). La fraction organique des grignons d'olive est composée de 7-42% d'hémicellulose, 12-25% de cellulose et de 10-56% de lignine (Alburquerque, 2004; Hmid et

al., 2014). Le pourcentage élevé des grignons d'olive en lignine peut être expliqué par la composition des fragments de noyau riche en lignine (30%) (Dhyani and Bhaskar, 2017).

Les grignons d'olive contiennent des substances phytotoxiques et antimicrobiens tels que les sucres, les acides gras, les phénols et les lipides conférant un pouvoir polluant élevé aux grignons d'olive (DBO: 89-100 $g.L^{-1}$ et DCO: 50-200 $g.L^{-1}$,respectivement, Demande Biologique en Oxygène et Demande Chimique en Oxygène) (Roig et *al.*, 2006; Benavente and Fullana, 2015). De plus, la présence de l'eau et l'huile résiduelle dans les grignons d'olive accélère leur rancidité et limite leur durée de stockage à l'air libre (4-15 jours) (Roselló-Soto et *al.*, 2015).

De ce fait, le déversement non-contrôlé des grignons d'olive sur les champs entraine la pollution du sol et des nappes d'eau souterraine par le ruissellement de lixiviats potentiellement chargés en produits toxiques. Il entraine aussi la contamination de l'air par des bactéries se développant au sein des déchets et par le rejet à l'atmosphère de gaz à effet de serre produits lors de la décomposition des grignons d'olive. Afin de remédier aux problèmes environnementaux liés au diversement sauvage des grignons d'olive sur les champs, une gestion spécifique pour valoriser et d'atténuer leur impact sur l'environnement est nécessaire.

La majorité des grignons d'olive sont issus des systèmes d'extraction d'huile d'olive par centrifugation à 3-phases et à 2-phases (Roig et *al.*, 2006). Le séchage des grignons d'olive pour ramener leur taux d'humidité à 10% est nécessaire pour extraire l'huile de grignons ou pour les valoriser directement en combustion (de la Casa and Castro, 2014; International Olive Council, 2006). La rancidité rapide des grignons d'olive, en raison de leur teneur en eau et en huile résiduelle, les rend non adaptés pour l'alimentation animale. La structure lignocellosique des grignons d'olive ralentit leurs digestibilité dans le rumen des animaux (Nefzaoui, 1991; Roselló-Soto et *al.*, 2015).

I.4.1.3) Problématique de valorisation des grignons d'olive

La composition des grignons d'olive complique la gestion et la valorisation des quantités importantes générées par l'industrie oléicole. Les substances toxiques présentes dans les grignons d'olive augmentent son pouvoir de pollution et excluent leur déversement dans les champs. Le taux d'humidité élevé augmente le coût du transport et diminue le pouvoir calorifique des grignons d'olive. Le séchage des grignons d'olive augmente le coût énergétique de leur exploitation pour extraire l'huile des grignons ou pour produire de

l'énergie par combustion. L'effet conjugué de la structure hautement lignocellulosique et la présence de l'eau et d'huile résiduelle, complique leur valorisation en alimentation animale et limite leur durée de stockage. Dans ce contexte, l'HTC apparait une solution élégante pour convertir des grignons d'olive en vecteur énergétique de combustible solide, en hydro-char. Les travaux réalisés dans la littérature sur la conversion HTC des grignons d'olive sont présentés dans la section suivante.

I.4.1.4) HTC des grignons d'olive

Dans la littérature, divers vocabulaires (grignons d'olive, olive cake et pulpe d'olive) sont employés pour définir les déchets solides issus d'extraction d'huile d'olive, ce qui rend difficile la comparaison de cette étude avec les travaux réalisés dans d'autres recherches.

Volpe et Fiori (2017) ont travaillé sur l'HTC des déchets d'extraction d'huile d'olive obtenus par centrifugation à 2-phases (mélange de pulpe/peau de l'olive). L'effet de la température (120-250°C) et du rapport biomasse/eau (1/14-1/4) à 250°C sur les propriétés et le rendement en hydro-char a été étudié. La durée de traitement a été fixée à 30 min. Benavente et *al.* (2015) ont étudié l'influence de la température (200-250°C) et de la durée de traitement (2-24 h) sur l'HTC des grignons d'olive. La nature et le type de ces derniers c.-à-d. le mode d'obtention des grignons d'olive soit par un procédé de pressage ou par centrifugation à 2-phases ou à 3-phases, n'ont pas été définis. Álvarez-Murillo et *al.* (2015) ont étudié l'influence des conditions opératoires sur la conversion HTC des noyaux d'olive issus d'extraction d'huile d'olive à 3-phases. Les noyaux représentent environ 15% de la masse totale des grignons d'olive. Un plan d'expérience a été appliqué pour étudier l'effet des conditions opératoires : température (150-230°C), durée de traitement (3,2-36,8 h) et rapport massique biomasse/eau (1/90-1/8) sur le rendement et la qualité énergétique des hydro-chars.

L'ensemble des travaux cités dans le paragraphe précédent ont montré que l'hydro-char issu de l'HTC des déchets solides d'extraction d'huile d'olive est similaire à la tourbe et au lignite en termes du pouvoir calorifique (18-25 $MJ.kg^{-1}$). La comparaison de l'influence des différentes conditions opératoires a montré que la température du procédé avait l'effet le plus significatif sur les propriétés et le rendement massique en hydro-char. Lorsque la température augmente de 180°C à 250°C, la teneur en carbone dans l'hydro-char augmente de 10% à 29% et le pouvoir calorifique de 8% à 31% comparés à la biomasse initiale. De plus, le traitement HTC diminue jusqu'à 57% le taux d'humidité des grignons d'olive humides utilisés dans

l'étude de Benavente et *al.* (2015). Cependant, l'augmentation de la température diminue le rendement massique en hydro-char de 84% à 31% en faveur des phases liquide (14-38%) et gazeuse (2-8%).

Le présent travail apporte des informations complémentaires par rapport aux travaux publiés dans la littérature particulièrement au niveau des performances de l'hydro-char issu de l'HTC des grignons d'olive pour la production de l'énergie. Les grignons d'olive sélectionnés pour la réalisation de ce travail proviennent d'une unité semi-industrielle d'extraction d'huile d'olive par centrifugation à 3-phases située dans la région de Meknès au Maroc.

Conclusions du chapitre I

Au cours de ce chapitre, la composition et les différents modes de valorisation de la biomasse ont été présentées, avec un focus particulier sur les contraintes technologiques et les limites de ces procédés à convertir la biomasse lignocellulosique humide en matériaux énergétiques. Il ressort que les procédés hydrothermaux peuvent s'effectuer sans séchage préalable de la biomasse lignocelluloisque humide. Parmi ces procédés, l'HTC est le procédé le plus adapté pour convertir la biomasse en hydro-char.

Ce chapitre avait comme objectif de décrire la carbonisation hydrothermale ainsi que les propriétés et le potentiel d'hydro-char pour la production d'énergie. Les conditions opératoires, les mécanismes réactionnels et les différents produits issus de l'HTC de la biomasse humide ont été présentés, avec une attention particulière portée sur l'hydro-char. Un état de l'art sur l'évolution des propriétés de l'eau à son état souscritique et supercritique en fonction de la température et de la pression, a été présenté.

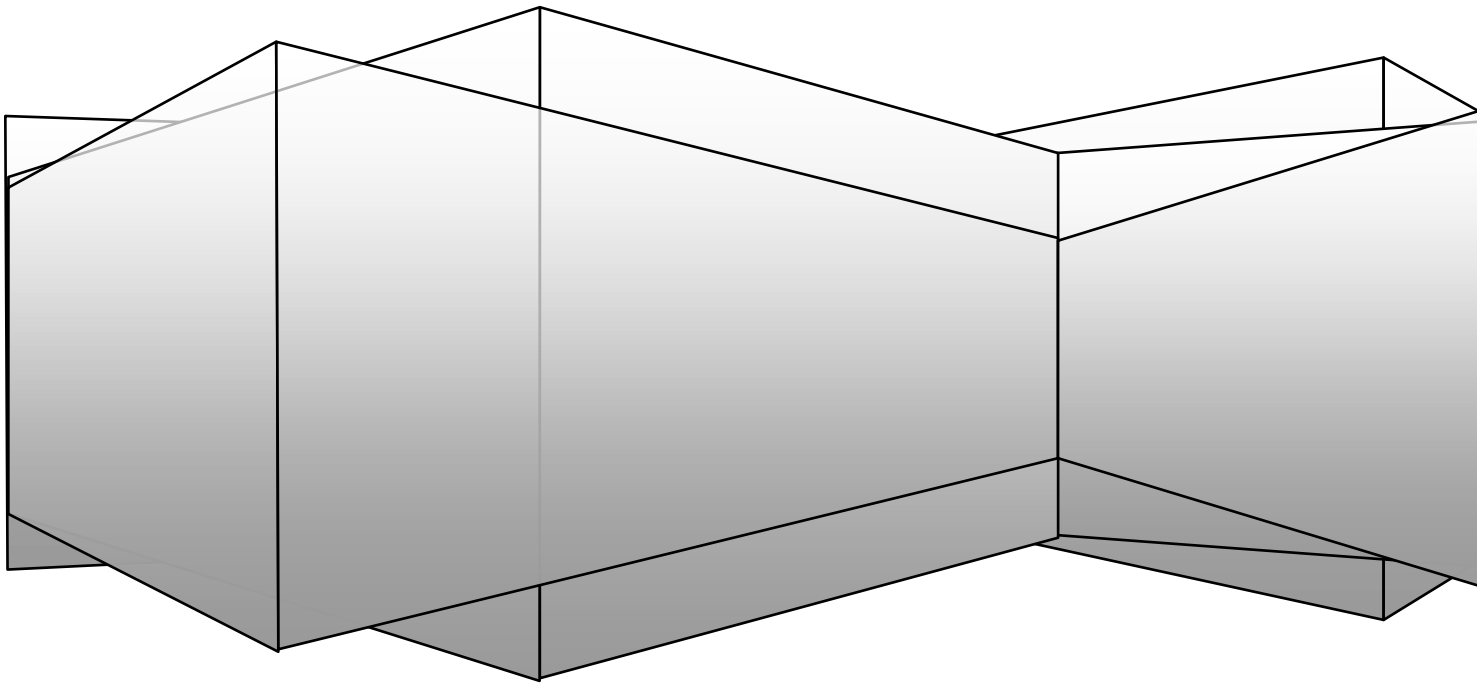
L'HTC s'effectue principalement *via* les réactions d'hydrolyse, de déshydratation et de décarboxylation. L'absence de l'étape de séchage augmente l'efficacité énergétique de conversion HTC de biomasse à forte teneur en eau comparée aux procédés thermochimiques secs. L'eau sous les conditions HTC diminue les températures de décomposition des polymères constituant la biomasse expliquant l'effet de carbonisation plus important de l'HTC par rapport à la torréfaction. L'HTC génère aussi un gaz CO_2 majoritaire et des substances organiques et inorganiques solubles dans le liquide HTC. La composition et la distribution des produits HTC dépendent de la nature de la biomasse et des conditions opératoires. En agissant indirectement sur les propriétés de l'eau, la température est le paramètre dominant du procédé HTC.

La destruction de la structure macromoléculaire et la désoxygénation de la biomasse au cours d'HTC permettent la production d'un hydro-char plus carboné contenant moins d'eau d'humidité et de cendres que la biomasse initiale. Le pouvoir calorifique d'hydro-char est similaire au lignite. La surface riche en groupe oxygéné acquiert à l'hydro-char la capacité d'éliminer les métaux dans l'eau. L'activation physique/chimique d'hydro-char augmente son aire de surface pour envisager son utilisation comme matériau dépolluant.

L'industrie oléicole génère des quantités importantes de grignons d'olive constitués de noyau, de la pulpe et de la peau d'olive. Les grignons d'olive ont un taux d'humidité élevé et contiennent de l'huile résiduelle et des composés polluants qui compliquent leur valorisation. L'HTC est donc une technologie potentiellement adaptée pour valoriser énergétiquement des grignons d'olive. L'étude de l'élaboration et la caractérisation de l'hydro-char issu de l'HTC des grignons d'olive est présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre II :

Élaboration et caractérisation de l’hydro-char



L'étude bibliographique du chapitre I a montré que la distribution des produits issus de l'HTC et les propriétés d'hydro-char dépendent de la composition de la biomasse et des conditions opératoires. L'objectif de ce chapitre est l'étude de l'effet des conditions opératoires sur le procédé HTC des grignons d'olive secs. Cette démarche permet de relier les performances de l'hydro-char pour produire de l'énergie avec les conditions opératoires du procédé HTC. L'étude consiste à examiner l'effet des conditions opératoires sur: (1) la distribution des produits issus de l'HTC des grignons d'olive secs, (2) les propriétés des hydro-chars, (3) les performances du procédé HTC, et sur (4) le comportement thermique de combustion des hydro-chars.

Précisons ici un point important pour la compréhension de la logique de ce travail. Nos études expérimentales portent sur des grignons d'olive séchés. Il est bien évident que dans les applications réelles du procédé HTC aux grignons d'olive, ce résidu ne sera pas préalablement séché ; dans le cas contraire le procédé HTC perdra tout son intérêt de pouvoir être appliqué à la valorisation des déchets organiques très humides. La raison d'appliquer dans ce travail le procédé HTC à des grignons d'olive séchés est double : (i) d'une part, il s'agit de caractériser la matière sèche des grignons d'olive d'un point de vue physique, thermique et énergétique ; (ii) d'autre part il s'agit de déterminer l'effet du rapport biomasse/eau sur l'efficacité du procédé, notamment énergétique, et les caractéristiques de l'hydro-char. C'est donc pour cette raison qu'à partir des grignons séchés nous retrouvons progressivement les valeurs initiales (après les procédés d'extraction) du rapport biomasse/eau, en ajoutant de l'eau au mélange biomasse/eau initial que nous avons appelé GOS (Grignons d'Olive Séchés). Cette démarche nous permet d'optimiser globalement le procédé HTC d'un point de vue énergétique et éventuellement d'orienter les procédés d'extraction vers des systèmes fournissant un rapport biomasse/eau idéal pour le traitement par HTC des grignons d'olive après extraction par un procédé continu et intégré.

Ce chapitre II est constitué de neuf sections: (1) caractérisation de la matière première utilisée, (2) présentation du principe expérimental du procédé HTC ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés, (3) étude de l'effet des conditions opératoires sur le procédé HTC, (4) analyse de la composition macromoléculaire de l'hydro-char, (5) limitation de charge du réacteur non-agité, (7) mesure d'aire de surface de l'hydro-char, (8) optimisation et modélisation du procédé HTC par l'application d'un plan de Doehlert, et (9) comportement thermique de combustion des hydro-chars.

II.1. Caractérisation de la matière première

Les grignons d'olive séchés au soleil à l'air libre (figure II-1) ont été sélectionnés pour la réalisation des expériences HTC. Les grignons d'olive secs (GOS) sont issus d'extraction d'huile d'olive par centrifugation à 3-phases dans une unité semi-industrielle située dans la région de Meknès-Tafilalet au Maroc. Pour notre étude, les grignons d'olive représentent un bon candidat pour le procédé HTC en raison de leur taux d'humidité élevé (45-55%). De plus, les grignons d'olive constituent un gisement important (420 000 t/an au Maroc) sans être en compétition avec d'autres produits de l'agriculture alimentaire.

Figure II-1: Photographie de la biomasse utilisée

Dans cette étude, nous avons utilisé deux lots de GOS provenant de la même unité d'extraction d'huile d'olive par centrifugation à 3-phases. Les abréviations GOS-A et GOS-B sont utilisées ci-après pour les désigner. Avant l'HTC, les GOS sont stockés dans des sacs disposés sous abri à ~5°C. Les GOS sont utilisés sans broyage après leur séchage jusqu'à ~7,5% au soleil à l'air libre. La distribution de la taille des particules de GOS utilisés est montrée dans le tableau II-1. Des tamis avec une ouverture de maille comprise entre 0,09 mm et 12 mm ont été utilisés pour le tamisage des GOS. Les résultats montrent que les distributions représentant des tailles supérieures à 12 mm sont plus fréquentes et que le diamètre moyen des particules est 0,725 mm pour GOS-A et 0,612 mm pour GOS-B.

Tableau II-1 : Distribution de la taille des particules de GOS

Taille des particules	Distribution de la fraction massique (%)	
	GOS-A	GOS-B
< 0,09 mm	0,3	0,4
0,224 mm > d > 0,09 mm	1,4	3,9
0,450 mm > d > 0,224 mm	4,4	9,5
1 mm > d > 0,45 mm	16,4	20,8
12 mm > d > 1 mm	4,1	3,0
> 12 mm	72,7	61,3

Les caractéristiques immédiate, élémentaire et structurelle des GOS bruts sont données dans le tableau II-2. Les protocoles et les techniques d'analyse appliquées pour la caractérisation des GOS sont détaillés dans l'annexe 2.

Tableau II-2: Caractéristiques immédiate, élémentaire et structurelle des GOS

	Analyse immédiate (%)				Analyse élémentaire (%)				
	TH	MV	CF	Cendres	C	H	N	O[a]	S
GOS-A	7,4	74,2	16,1	2,3	53,5±0,2	6,8±0,1	1,1±0,1	38,6±0,3	n.d
GOS-B	7,7	66,7	16,6	9,0	46,8±0,3	5,4±0,1	2,3±0,2	44,4±0,4	1,0±0,1

	Huile résiduelle (%)	Extractibles* (%)	Hémicellulose (%)	Cellulose (%)	Lignine insoluble dans l'acide (%)	PCS ($MJ.kg^{-1}$)
GOS-A	9,7	18,6±3,3	39,4±0,1	12,6±3,2	29,3±0,2	22,5
GOS-B	6,8	5,9±0,1	46,8±1,1	16,8±0,3	30,5±0,3	20,3

TH: Taux d'Humidité; MV: Matière Volatile; CF: Carbone Fixe; ± écart-type des résultats d'analyse; [a] par différence; n.d: non détectable (< 0,1%), Extractibles* : solubles dans le toluène-éthanol

Les GOS ont un taux d'humidité et une fraction en carbone fixe égaux à 7,5% et 16,3% respectivement. Ces résultats sont comparables avec les valeurs trouvées dans la littérature pour les grignons d'olive (Chiou et *al.*, 2015; Di Blasi et *al.*, 2014). Les GOS-B contiennent moins de MV (66,7% *vs.* 74,2%) et plus de matière inorganique (9,0% *vs.* 2,3%) que les GOS-A. La fraction élevée des GOS-B en cendres peut être due au ramassage des olives sur le sol et à l'absence de l'étape de lavage lors de leur mise en œuvre dans le procédé d'extraction d'huile d'olive (Nefzaoui, 1991; Alburquerque, 2004).

Les GOS-A contiennent 6,8% d'hydrogène alors que leur fraction en soufre est non-détectable (< 0,1%) par l'appareil d'analyse élémentaire. Pour les GOS-B, leur pourcentage en hydrogène et en soufre est respectivement 5,4% et 1,0%. La fraction relativement élevée des GOS-B en azote (2,3%) par rapport aux GOS-A (1,1%) peut être due à leur teneur en protéine pouvant atteindre 11% dans les grignons d'olive (Alburquerque, 2004; Dermeche et *al.*, 2013; Skreibeg et *al.*, 2011). Les résultats d'analyse élémentaire montrent que la teneur des GOS-B est plus élevée en oxygène (44,4% *vs.* 38,6%) et plus faible en carbone (46,8% *vs.* 53,5%) que les GOS-A. Ce résultat explique le PCS plus faible des GOS-B (20,3 contre 22,5 $MJ.kg^{-1}$ pour les GOS-A) (García et *al.*, 2014a, 2014b; Chen et *al.*, 2015b).

L'extraction à l'hexane au Soxhlet a montré que les GOS-B contiennent moins d'huile résiduelle (7% *vs.* 10%) que les GOS-A. Les propriétés de polymères et d'extractibles constituants la biomasse lignocellulosique sont données dans le chapitre I (section I.1.1). Leurs teneurs dans les GOS utilisés pour réaliser les expériences HTC sont données dans le tableau II-2. Les GOS contiennent 39-47% d'hémicellulose, 13-17% de cellulose, 29-30% de lignine-insoluble dans l'acide et 6-19% d'extractibles solubles dans le toluène-éthanol. Ces

résultats sont en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature sur les grignons d'olive (Alburquerque, 2004; Hmid et *al.*, 2014).

La teneur des GOS en lignine (29-30%) est plus élevée que celle des écorces de bois de chêne (19,6%), de bois d'hêtre (20%) et de bois de pin (25%) (Jin et *al.*, 2013; Di Blasi et *al.*, 2014; Branca et *al.*, 2016). En effet, les grignons d'olive sont composés de 10-35% de pulpe et de 12-45% de noyau d'olive riche en lignine (30%) (Dermeche et *al.*, 2013; de la Casa and Castro, 2014; Dhyani and Bhaskar, 2017). La composition de noyau d'olive riche en lignine peut expliquer la fraction élevée des grignons d'olive en lignine comparée aux différents types de bois mentionnés au début de ce paragraphe.

Les résultats de caractérisation des GOS montrent que les propriétés de la biomasse varient en fonction des conditions climatiques de sa croissance, des sols sur lesquels elle s'est développée ainsi de la méthode de collecte de la biomasse (Lee, 2013; McKendry, 2002a). Cette variation de composition de la biomasse a un effet direct sur son comportement thermique lors de sa valorisation. Dans la section suivante, l'analyse thermogravimétrique des GOS a été réalisée afin de relier le comportement et la stabilité thermique des GOS avec leur composition.

II.1.1. Comportement thermique de la biomasse

La figure II-2 présente les courbes des analyses thermogravimétriques (TG) et des dérivé-thermogravimétriques (DTG) des différents lots de GOS. Les analyses ont été effectuées sous atmosphère inerte (azote) avec une rampe de 10°C.min^{-1} de température ambiante à 900°C.

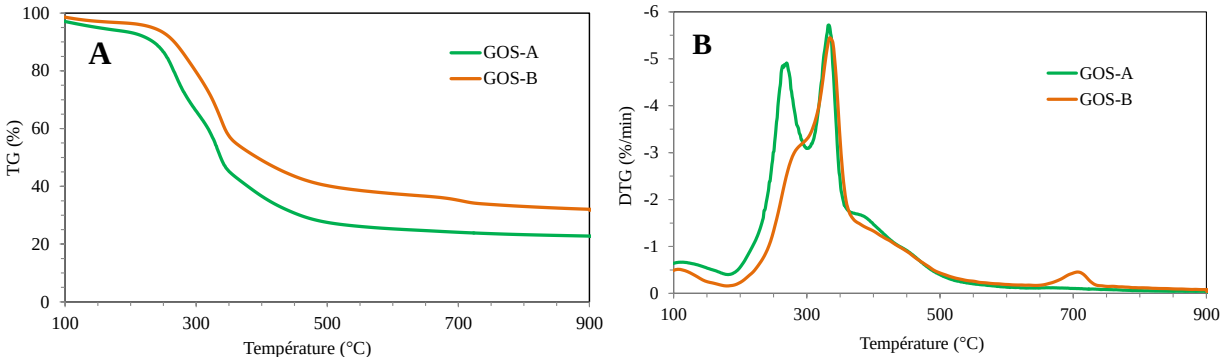


Figure II-2: Courbes **(A)** TG et **(B)** DTG des GOS

Les résultats d'analyse TG (figure II-2A) montrent que les GOS-B sont plus stables thermiquement que les GOS-A. Ces derniers ont perdu 58% de leur masse intitiale à 360°C alors que les GOS-B ont perdu 45%. La teneur plus élevée des GOS-A en MV (74,2% contre

66,7% pour les GOS-B) peut expliquer ce résultat. En fin de la pyrolyse à 900°C, le résidu solide (char) est constitué du CF et de cendres. Les résultats montrent que la pyrolyse des GOS-B produit 30% du char alors que 21% sont obtenus pour les GOS-A. La production élevée du char est due au taux de cendres plus élevé de GOS-B (9,0% contre 2,3% pour les GOS-A) car la fraction du CF est similaire (~16,3%) pour GOS-A et GOS-B.

Les courbes DTG des GOS-A et des GOS-B sont présentées dans la figure II-2B. Le petit pic observé à ~105°C est attribué à la perte de masse d'évaporation de l'eau d'humidité de l'échantillon. Les courbes DTG montrent que la dégradation des GOS-B atteigne sa vitesse maximale de perte de masse (–5,5%.min^{-1}) à 335°C. La dégradation des GOS-B doit présenter deux pics de perte de masse distincts comme observée pour les GOS-A. Le premier pic correspond à la dégradation de l'hémicellulose (150-295°C) tandis que le second correspond à la dégradation de la cellulose (245-335°C) (Özveren and Özdoğan, 2013). Or dans le cas des GOS-B, ces deux pics de perte de masse sont assemblés. Cela est dû au recouvrement des zones de dégradations de ces deux éléments. Un profil similaire a été observé par Özveren and Özdoğan (2013) pour les grignons d'olive. Au-delà de 410°C, la perte de masse, due à la pyrolyse de la lignine, est similaire pour GOS-A et GOS-B (Benavente and Fullana, 2015).

Dans cette partie, les caractéristiques et le comportement thermique de la matière première utilisée ont été présentés. L'hydro-char est issu de l'HTC des GOS sous différentes conditions opératoires. Le principe expérimental de réalisation des expériences HTC ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés sont décrits dans la section suivante.

II.2. Principe expérimental de réalisation des expériences HTC

La figure II-3 résume les différentes étapes intervenant dans la réalisation des expériences HTC des grignons d'olive secs (GOS).

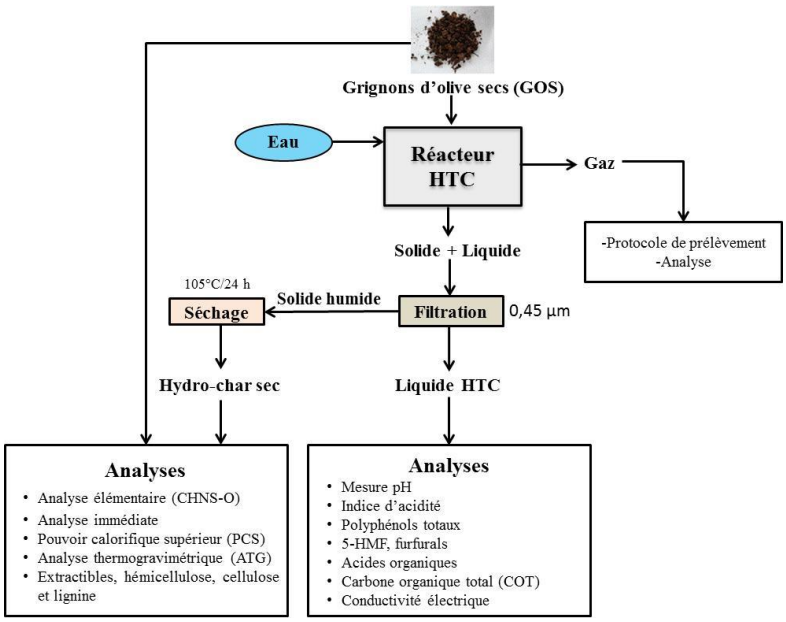


Figure II-3: Principe et étapes de réalisation des expériences HTC des GOS

Les GOS et l'eau sont introduits dans le réacteur à température ambiante et agités manuellement pour assurer le bon mouillage de la matière première dans l'eau distillée. Afin d'éliminer l'air résiduel dans le réacteur, les conditions de vide sont appliquées dans le réacteur à l'aide d'une pompe à vide à palettes lubrifiées de la marque ADIXEN. A l'instant où la pression dans le réacteur est inférieure à 60×10^{-3} bar, le programme de chauffe est démarré à la température de consigne. Dès lors que la température finale d'HTC est atteinte, la température est maintenue pendant une durée de temps fixée. La pression dans le réacteur n'est pas régulée mais autogène à la pression de vapeur saturante de l'eau et des gaz produits.

À la fin du palier de température, le réacteur est refroidi à température ambiante par circulation d'air. La pression (P_{exp}) et la température (T_{exp}) du réacteur sont enregistrées en ligne et permettent la quantification des gaz HTC produits. Quand le réacteur de 50 ml non-agité est utilisé pour élaborer l'hydro-char, les gaz produits sont libérés à l'air extérieur. En revanche, les gaz produits dans le réacteur agité de 300 ml sont stockés dans un sac en attendant leur analyse par µ-GC. Le protocole d'analyse µ-GC ainsi que la méthode de prélèvement et de quantification des gaz sont détaillés dans l'annexe 3. Les résultats d'analyse montrent qu'en fonction des conditions opératoires, le gaz issu de l'HTC des GOS est composé de CO_2 (87-94%) et de CO (5-13%). Ces résultats sont conformes avec ceux trouvés dans le littérature sur l'HTC de la biomasse lignocellulosique (Basso et *al.*, 2015b, 2016)

Le mélange solide/liquide est séparé *via* une filtration sur Büchner en hydro-char humide et en liquide HTC. L'hydro-char humide collecté est séché à 105°C pendant 24 h et caractérisé (Liu and Balasubramanian, 2014; Benavente et *al.*, 2015). Le liquide HTC est pesé et stocké dans un flacon étanche disposé sous abri à ~5°C en attendant son analyse. Le principe et les protocoles de caractérisation des hydro-chars et d'analyse du liquide HTC sont présentés respectivement dans les annexes 2 et 4.

Pour toutes les expériences HTC, le pH mesuré du liquide HTC est compris entre 4 et 5. Le pH acide du liquide issu de l'HTC de la biomasse lignocellulosique est expliqué par la formation des acides organiques composés essentiellement d'acide acétique avec la présence d'acide formique et d'acide lactique à plus faibles concentrations (Yan et *al.*, 2009; Funke and Ziegler, 2010; Lynam et *al.*, 2012; Ruiz et *al.*, 2013a; Reza et *al.*, 2015). Ci-après les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation des expériences HTC sont décrits.

II.2.1. Dispositifs expérimentaux

Dans l'optique d'étudier l'effet des conditions opératoires sur le procédé HTC, les expériences HTC ont été réalisées dans un réacteur batch de 50 ml non-agité. Ce dernier est chargé de 3 g à 9 g de matière première. Ces masses produisent des quantités insuffisantes d'huile HTC et du gaz pour les analyser et calculer le bilan matière des expériences HTC. Pour disposer des quantités suffisantes en huile HTC et en gaz, un réacteur de 300 ml agité a été utilisé. Le système d'agitation permet d'améliorer le transfert de chaleur et de matière au cours du procédé HTC des GOS.

II.2.1.1) Réacteur autoclave non-agité

Le réacteur batch de 50 ml non-agité (Top Industrie, France) est fait en alliage à base de Nickel (Inconel 718) permettant d'atteindre une T_{max} de 550°C et une P_{max} de 250 bars. Les GOS et l'eau sont introduits dans ce réacteur à température ambiante. Pour chaque expérience, 30±0,01 g d'eau distillée ont été utilisés sauf pour le ratio massique GOS/eau égal à 1/2 où 18±0,01 g ont été utilisés. La masse des GOS bruts varie entre 3±0,01 g et 9±0,01 g pour obtenir les rapports massiques GOS/eau prévus de (1/10-1/2).

La figure II-4 montre le dispositif expérimental d'élaboration d'hydro-char. Le réacteur autoclave est placé dans un four connecté à un panel de contrôle permettant le réglage et l'affichage de la température au cours des expériences HTC. Le réacteur autoclave à bride est constitué de deux parties vissées ensemble: une cuve de réaction d'un volume interne de 50

ml et une cape. Cette dernière est creusée afin de mesurer la pression, suivre la température et libérer les gaz produits à l'ouverture du réacteur. L'étanchéité est maintenue avec un joint métallique. Le réacteur est principalement équipé des instruments suivants:

- un coffret de commande permet de régler et afficher la température au cours de l'expérience,
- un thermocouple type-K immergé à l'intérieur du réacteur,
- un indicateur pour la mesure de la pression au cours de l'expérience (P_{max} = 300±1 bars).

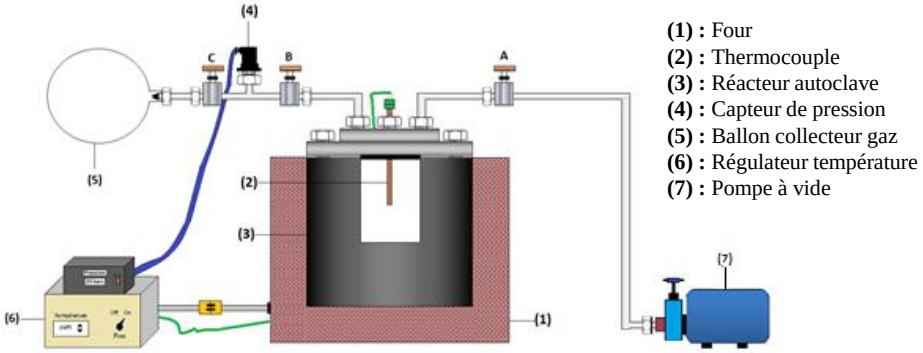


Figure II-4: Dispositif expérimentale du réacteur de 50 ml non-agité

Le serrage est effectué par l'application d'un couple d'environ 40 Nm pour garantir la résistance à la pression. Ensuite, l'autoclave hermétique est placé dans un four de la marque Top industrie® pour la chauffe (chauffage électrique externe). La puissance maximale délivrée par le dispositif de chauffage est de 3000 W. La figure II-5 illustre la procédure de fermeture et d'ouverture du réacteur autoclave à bride.

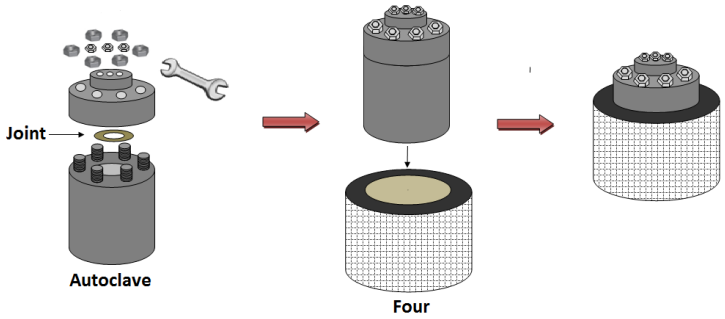


Figure II-5: Système de serrage et d'ouverture du réacteur autoclave de 50 ml non-agité

II.2.1.2) Réacteur autoclave agité

Le réacteur agité de 300 ml (Top Industrie, France) est fait en acier inoxydable permettant d'atteindre une T_{max} de 300°C et une P_{max} de 200 bars. Les expériences HTC ont été réalisées sous agitation (200 trs/min^{-1}) et 180±0,01 g d'eau sont ajoutés à 60±0,01 g de GOS pour obtenir un ratio massique GOS/eau égal à 1/3 pour tous les essais. Le réacteur autoclave agité de 300 ml (figure II-6) est constitué de deux parties: une cuve de réaction d'un

volume interne de 300 ml et une cape comprenant une culasse et un obturateur. Ce dernier inclut un raccord central pour un agitateur magnétique (1500 trs/min max, 50 W) et six raccords pour mesurer la pression, suivre la température et libérer les gaz produits. L'étanchéité du réacteur est maintenue avec un joint torique entre la cuve et l'obturateur. Le réacteur est principalement équipé des instruments suivants:

- coffret commande du four permettant le réglage et l'affichage en ligne de la température,
- thermocouple type-K immergé à l'intérieur du réacteur,
- manomètre pour mesurer la pression au cours de l'expérience,
- coffret commande d'agitateur pour réguler, mesurer et afficher la vitesse d'agitation.

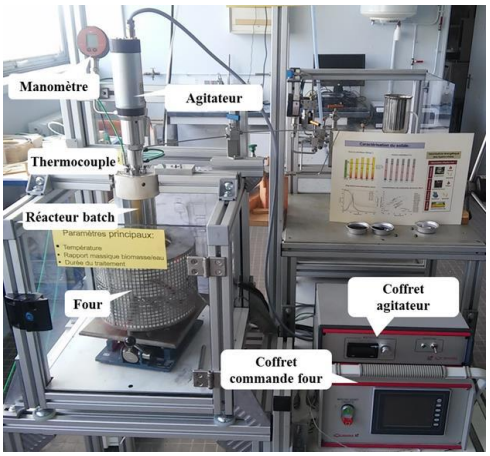


Figure II-6: Dispositif expérimental du réacteur de 300 ml agité

Le serrage de la cuve avec la cape du réacteur s'effectue par ouverture et fermeture manuelle de la culasse. Ensuite, l'autoclave est placé dans un four de la marque Top industrie® pour la chauffe. La puissance maximale délivrée par le dispositif de chauffage est de 2300 W.

Les caractéristiques de la matière première, le principe expérimental ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation des expériences HTC ont été présentés. Les expériences HTC ont été réalisées sous différentes conditions opératoires. Les résultats de l'étude de l'effet de la durée de traitement, de la température et du rapport massique GOS/eau sur le procédé HTC sont présentés dans les prochaines sections.

II.3. Étude de l'effet des conditions opératoires sur le procédé HTC

Pour étudier l'effet des conditions opératoire sur le procédé HTC, le traitement est effectué dans le réacteur non-agité de 50 ml sur les GOS-A dont les propriétés sont présentées dans le tableau II-2. Les expériences ont été réalisées de manière récurrente en faisant varier les paramètres l'un après l'autre comme suit:

1-Durée de traitement: L'étude de l'effet de la durée de traitement est réalisée à 215°C qui représente la valeur médiane du domaine HTC (180-250°C) avec un ratio massique GOS-A/eau de 1/6 (Kambo and Dutta, 2015b). Les durées de traitement étudiées sont 5, 30, 60 et 120 min. L'expérience flash (durée de traitement = 0 min) consiste à chauffer le réacteur jusqu'à 215°C et à le refroidir sans maintenir le palier de température. Cette expérience fournit des données importantes sur l'effet des étapes de chauffage et de refroidissement du réacteur sur le procédé HTC. La figure II-7 présente le profil de température au cours de l'expérience flash. Dans notre cas, les vitesses de chauffage et de refroidissement du réacteur de 50 ml non-agité sont respectivement 6°C.min^{-1} et 4°C.min^{-1} au cours de l'expérience flash.

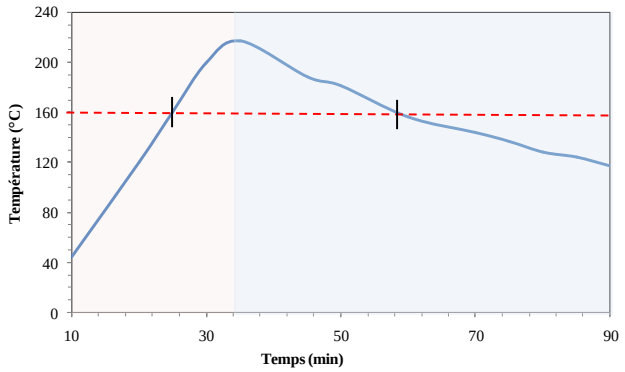


Figure II-7: Profil de température au cours de l'expérience flash (durée de traitement = 0 min, T= 215°C, ratio GOS-A/eau = 1/6)

2-Température: Pour étudier l'effet de la température sur le procédé HTC, le rapport massique GOS-A/eau a été fixé à 1/6 alors que la valeur optimale de la durée traitement, déterminée dans la première étape, a été appliquée. Les températures étudiées sont: 180°C, 200°C, 215°C, 230°C et 250°C.

3-Rapport massique biomasse/eau: Comme aussi expliqué ci-dessus dans l'introduction de ce chapitre, en sortie des unités d'extraction d'huile d'olive, les grignons d'olive sont humides jusqu'à 70%. Les grignons d'olive utilisés dans cette étude ont été séchés jusqu'à 7% au soleil pour éviter leur détérioration biologique et bien caractériser la matière organique. L'ajout de l'eau aux GOS est alors nécessaire pour remettre les grignons d'olive dans leurs états initiaux afin de pouvoir travailler sous les conditions HTC. Dans ce travail, nous varions la quantité de l'eau ajoutée aux GOS pour étudier son effet sur le procédé HTC. On appelle ce paramètre le rapport massique GOS-A/eau. Les valeurs optimales de température et de durée de traitement ont été appliquées pour étudier l'effet du rapport massique biomasse/eau de 1/10 à 1/2. C'est en fait ce dernier rapport qui est le plus proche du rapport habituel. Dans la section suivante,

l'étude d'effet des conditions opératoires sur la distribution des produits issus de l'HTC des GOS-A est développée.

II.3.1. Effet des conditions opératoires sur la distribution des produits issus de l'HTC

L'HTC favorise la conversion de la biomasse humide en hydro-char mais génère aussi une phase liquide (huile HTC) et une phase gazeuse. Le rendement massique des produits HTC est référé à la biomasse sèche introduite dans le réacteur (Eq. (1)). Il s'agit de la masse de GOS secs sans son eau d'humidité résiduelle de ~7,5%. Pour déterminer le rendement massique des expériences HTC, la masse de l'hydro-char sec et la masse du gaz déterminée par calcul (méthode détaillée en annexe A.3.2.a pour le réacteur non-agité de 50 ml) sont utilisées. Par contre, le rendement massique d'huile HTC est obtenu par différence (Eq. (2)).

$$\text{Rendement massique (\%)}_{\text{Produit}} = \frac{\text{Masse}_{\text{Produit}}}{\text{Masse}_{\text{GOS secs}}} \quad (1)$$

$$\text{Rendement huile HTC (\%)} = 100 - \text{rendement hydro-char (\%)} - \text{rendement gaz (\%)} \quad (2)$$

II.3.1.1) Effet de la durée de traitement

La figure II-8 présente l'effet de la durée de traitement sur la distribution des produits issus de l'HTC des GOS-A. L'augmentation de la durée de traitement de 5 min à 120 min diminue le rendement massique en hydro-char de 70% à 61%. Le même phénomène a été observé par (Hoekman et *al.*, 2011; Pala et *al.*, 2014). L'expérience flash (durée de traitement = 0 min) montre l'influence de l'équipement sur le procédé HTC. Dans notre cas, les vitesses de chauffage et de refroidissement du réacteur sont respectivement 6°C.min^{-1} et 4°C.min^{-1} au cours de l'expérience flash (cf. figure II-7). Elle permet de produire 66% d'hydro-char.

L'HTC génère aussi une phase gazeuse (CO_2 majoritaire) et une huile HTC contenant les sucres simples, les dérivés de furfural, les composés phénoliques, les acides organiques (Basso et *al.*, 2016; Hoekman et *al.*, 2011; Reza et *al.*, 2015). La production des gaz est faible (2-6%) et augmente avec l'augmentation de la durée de traitement entre 0 min et 120 min. Quand la durée de traitement HTC est comprise entre 5 et 60 min, la production d'huile HTC est similaire (26-29%). Ces résultats sont conformes avec ceux rapportés par (Hoekman et *al.*, 2011) sur l'HTC d'un mélange de bois de pin/sapin.

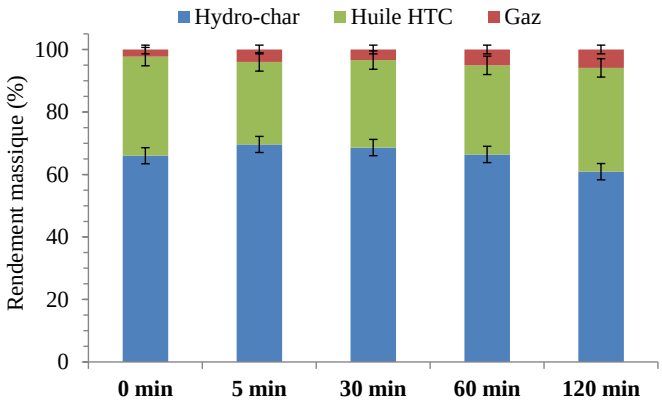


Figure II-8: Effet de la durée de traitement sur la distribution des produits issus de l'HTC des GOS-A (215°C, ratio GOS-A/eau = 1/6)

Au cours du procédé HTC, l'hémicellulose commence à se décomposer à 160°C en substances organiques solubles dans l'eau. Pendant l'expérience flash (durée de traitement = 0 min), la température du réacteur était supérieure à 160°C pendant 33 min (cf. figure II-7). Les conditions de traitement flash ont permis la décomposition de ~33% des GOS-A en huile HTC. De plus, la durée de traitement était probablement courte pour former l'hydro-char *via* les réactions de polymérisation des composés organiques solubles dans le liquide HTC (Román et *al.*, 2012). Par conséquent, une quantité plus importante d'huile est trouvée dans la phase liquide en fin de l'expérience flash.

À 120 min, le rendement massique en hydro-char a diminué jusqu'à 61% alors que la production du gaz et d'huile HTC a augmenté respectivement à 33% et à 6%. Ce résultat montre qu'une durée de traitement longue favorise la décomposition de la phase solide en huile HTC et en gaz au cours du procédé HTC.

II.3.1.2) Effet de la température

La figure II-9 montre l'effet de variation de température sur la distribution des différents produits issus de l'HTC des GOS-A. Les résultats montrent qu'une augmentation de température de 180°C à 250°C, diminue la production d'hydro-char de 71% à 56%. Parallèlement, la production en huile HTC et en gaz augmente respectivement de 27% à 38% et de 2% à 7%. La production la plus faible en hydro-char (56%) a été obtenue à 250°C accompagnée d'une production maximale en huile HTC (38%) et en gaz (7%). Ces résultats sont en accord avec ceux issus de la littérature sur l'HTC de la biomasse lignocellulosique (Pala et *al.*, 2014; Saqib et *al.*, 2015; Volpe and Fiori, 2017; Yan et *al.*, 2010).

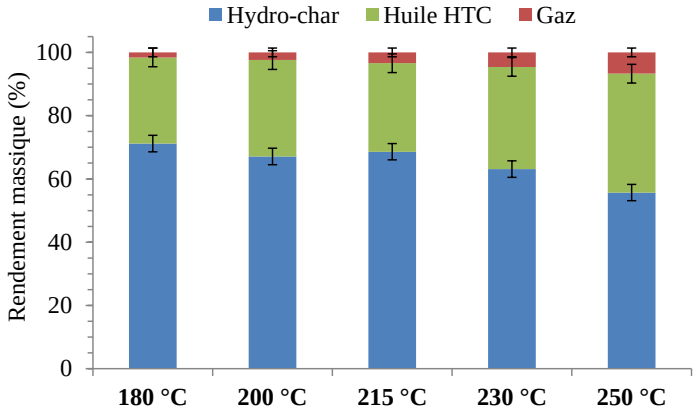


Figure II-9: Effet de la température sur la distribution des produits issus de l'HTC des GOS-A (30 min, ratio GOS-A/eau = 1/6)

La température affecte indirectement le procédé HTC agissant sur les propriétés de l'eau pure dans le domaine HTC (180-250°C). Les basses températures favorisent les réactions ioniques décomposant la biomasse en résidu solide. Par ailleurs, la décomposition de la biomasse en fractions liquide et gazeuse est favorisée à hautes températures (Funke and Ziegler, 2010; Jain et *al.*, 2016). En effet, la diminution de la constante diélectrique de l'eau pure, de 40 $F.m^{-1}$ (180°C et 10 bars) à 28 $F.m^{-1}$ (250°C et 40 bars), augmente la solubilité des composants organiques de la biomasse dans de l'eau (Pavlovič et *al.*, 2013; Kambo and Dutta, 2015a). De plus, le produit ionique (K_w) varie de $10^{-11,6}$ (180°C) à 10^{-11} (250°C) favorisant les réactions catalysées acido-basique de décomposition de la biomasse lignocelluosique (Pavlovič et *al.*, 2013; Kambo and Dutta, 2015a).

II.3.1.3) Effet du rapport massique biomasse/eau

La figure II-10 montre l'effet du rapport massique GOS-A/eau sur la distribution des produits issus de l'HTC des GOS-A. Le rendement massique est d'environ 68% pour l'hydro-char, 28-30% pour l'huile HTC et 3-4% pour le gaz. La diminution du rapport massique GOS-A/eau à 1/10 maximise la production d'huile HTC (34%) mais produit moins d'hydro-char (62%) comparé aux autres expériences. La production du gaz reste faible (5%). Ces résultats sont conformes avec ceux des travaux réalisés dans la littérature sur l'HTC du miscanthus (Sermyagina et *al.*, 2015) et d'un mélange pulpe/peau d'olive (Volpe and Fiori, 2017). En effet, la proportion solvant élevée (1 g de biomasse/ 10 g d'eau) favorisant la solubilisation des GOS et la formation d'huile HTC. De plus et d'après Román et *al.* (2012) et Sermyagina et *al.* (2015), une proportion élevée de l'eau intensifie les réactions de décomposition de la biomasse en huile HTC par hydrolyse. L'hydro-char peut être formé *via* les réactions de polymérisation des composants organiques présents dans le liquide. (Funke and Ziegler, 2010;

Jain et *al.*, 2016) ont rapporté qu'une faible concentration de biomasse (ratio biomasse/eau faible) réduit les réactions de polymérisation. Donc les composés organiques non polymérisés constituant l'huile HTC sont trouvés dans le liquide HTC en fin de l'expérience.

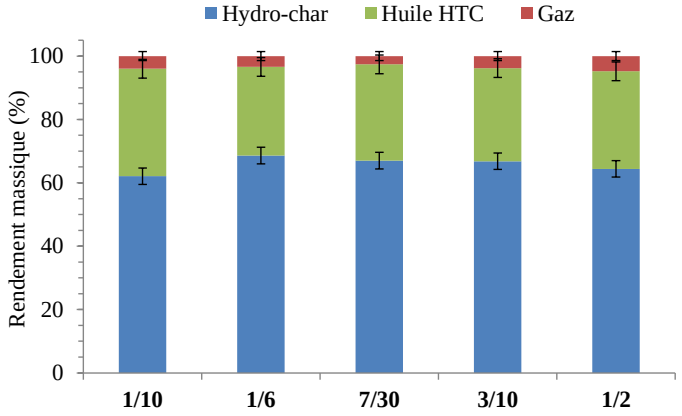


Figure II-10: Effet du rapport massique GOS-A/eau sur la distribution des produits issus de l'HTC des GOS-A (30 min, 215°C)

L'augmentation du rapport massique à 1/2 a un effet sur la distribution des produits HTC. La production d'hydro-char diminue à 64% alors que le rendement massique d'huile HTC et du gaz augmente respectivement à 31% et à 5%. Möller et *al.* (2011) et Jain et *al.* (2016) ont rapporté qu'en dépassant certain seuil de concentration de biomasse (rapport massique biomasse/eau élevé), l'hydrolyse des composés organiques présents dans le liquide HTC est incomplète. Donc la formation des polymères solubles est élevée favorisant la production d'huile HTC à la place de l'hydro-char.

Résumé de l'effet des conditions opératoires sur le rendement massique des produits issus de l'HTC des GOS-A

Les résultats ont montré que l'expérience flash et l'expérience avec ratio de 1/10 produisent plus d'huile HTC par rapport aux autres expériences. En effet, les conditions faibles du procédé HTC (0 min, ratio GOS-A/eau = 1/10) favorisent la solubilisation d'hémicellulose et d'extractibles participant à la formation de l'huile (Benavente et *al.*, 2015; Reza et *al.*, 2015). L'augmentation de la température ou de la durée de traitement intensifie les réactions de décomposition de la biomasse au cours du procédé HTC. La phase solide est progressivement décomposée en gaz et en huile HTC. La diminution du rendement massique en hydro-char peut aussi être expliquée par la libération de la matière volatile de la phase solide au cours du procédé HTC (Hoekman et *al.*, 2011). Aux conditions extrêmes de température (250°C) et de durée de traitement (120 min), la production importante d'huile

HTC et du gaz est due à la décomposition de la phase solide au cours de traitement hydrotherm*al*.

L'effet du rapport massique biomasse/eau est faible par rapport à l'effet de la durée de traitement et de la température. Pour une durée de traitement fixée à 30 min et un ratio de 1/6 (figure II-9), l'effet de la température est plus marquant que l'effet étudié à 215°C de la durée de traitement et du ratio GOS/eau sur la distribution des produits HTC (figure II-8, 10). Ce résultat est conforme avec ceux rapportés dans la littérature sur la conversion HTC de la biomasse lignoncellulosique (Basso et *al.*, 2015a, 2016; Hoekman et *al.*, 2011; Sermyagina et *al.*, 2015; Volpe and Fiori, 2017).

La variation des conditions opératoires affecte les réactions de décomposition de la biomasse en produits solide, liquide et gazeux. La distribution de ces derniers montre que l'hydro-char est le produit majoritaire du procédé HTC. Dans la section suivante, l'étude de l'effet des conditions opératoires sur les propriétés de l'hydro-char est présentée.

II.3.2. Effet des conditions opératoires sur les propriétés de l'hydro-char

Les hydro-chars produits sous diverses conditions de durée de traitement, de température et du ratio GOS-A/eau ont été caractérisés. Les techniques d'analyse appliquées pour caractériser les hydro-chars sont les analyses immédiate, élémentaire, thermogravimétrique (ATG), des groupes fonctionnels et la mesure du pouvoir calorifique supérieur (PCS). Les protocoles et le principe des techniques d'analyses appliquées sont présentés dans l'annexe 2. Par souci de simplicité, l'abréviation (HC-X) est utilisée ci-après pour désigner l'hydro-char (HC) conformément aux paramètres opératoires, où X représente la température d'expérience HTC, la durée de palier ou le rapport massique GOS-A/eau.

II.3.2.1) Analyse immédiate de l'hydro-char

L'analyse immédiate établit l'aptitude d'un biocombustible solide pour la combustion, la pyrolyse ou à la gazéification (cf. section I.3.2.a du chapitre I). Elle couvre la détermination des paramètres suivants: taux d'humidité, fraction en matière volatile, pourcentage de carbone fixe et taux de cendres. Le taux d'humidité des matériaux est déterminé par méthode gravimétrique. Les autres paramètres sont déterminés à partir des données de l'analyse thermogravimétrique des échantillons (cf. annexe A.2.3). Les protocoles et les normes appliqués pour la caractérisation immédiate des matériaux sont détaillés dans l'annexe A.2.4.

Le tableau II-3 montre l'effet des conditions opératoires sur l'analyse immédiate des hydro-chars issus de l'HTC des GOS-A.

Tableau II-3: Analyse immédiate des échantillons d'hydro-char et des GOS-A

Durée de traitement (min)	Température (°C)	Rapport massique GOS/eau	Analyse immédiate (%)			
			TH	MV	CF	Cendres
0	215	1/6	1,9	72,3	25,2	0,6
5			2,6	72,9	23,5	1,0
30			3,2	70,5	25,2	1,1
60			3,3	70,2	26,0	0,5
120			1,8	68,1	28,9	1,2
30	**180**	1/6	3,7	71,6	23,6	1,1
	200		1,9	70,5	27,6	<0,1
	230		2,0	66,4	31,1	0,5
	250		1,9	61,0	36,2	0,8
30	215	**1/10**	2,8	70,7	24,6	1,8
		7/30	2,0	66,7	30,2	1,1
		3/10	2,0	69,1	28,8	0,1
		1/2	2,8	65,8	30,2	1,2
GOS-A bruts			7,4	74,2	16,1	2,3

TH: Taux d'Humidité; MV: Matière Volatile; CF: Carbone Fixe

- **Taux d'humidité**

Les hydro-chars sont moins humides que les GOS-A bruts (1,8-3,7% *vs.* 7,4%). La variation des conditions opératoires montre un effet faible sur le taux d'humidité des hydro-chars produits. Ce résultat montre que le traitement HTC a généré un résidu solide hydrophobe traduit par un taux d'humidité plus faible que celui de la biomasse initiale (séchée à un taux d'humidité égal à 7,4 %). Le même phénomène a été observé par Yan et *al.* (2009), Sermyagina et *al.* (2015) et Wilk and Magdziarz (2017). L'eau d'humidité relative de l'air ambiant peut être absorbée par les parois cellulaires de la biomasse et liée avec l'hydrogène de leur groupes hydroxyles (–O–H) (Chen et *al.*, 2015a; Yan et *al.*, 2009). Au cours du procédé HTC, une partie des groupes hydroxyles est éliminée donnant lieu à un résidu solide plus hydrophobes que la matière première (Bach et *al.*, 2013; Funke and Ziegler, 2010; Yan et *al.*, 2009).

- **Matière volatile (MV) et Carbone fixe (CF)**

Pour rappel, la description de l'indice de matière volatile (MV) et de la fraction du carbone fixe est donnée dans la section I.3.2 du chapitre I. Le tableau II-3 montre que les GOS-A bruts contiennent plus de MV (74% *vs.* 66-72%) et moins de CF (16 *vs.* 23-36%) que les hydro-chars produits. Le même phénomène été remarqué par (Sermyagina et *al.*, 2015;

Volpe and Fiori, 2017; Wilk and Magdziarz, 2017; Yan et *al.*, 2017). L'indice de MV diminue progressivement avec l'augmentation des paramètres étudiés. A l'opposé, la fraction du CF augmente relativement avec la quantité de MV libérée au cours de procédé HTC. La température a l'effet le plus marquant sur la fraction des hydro-chars en MV et en CF. Aux conditions extrêmes, les hydro-chars contiennent moins de MV et plus de CF par rapport aux autres expériences. À 120 min, la diminution de MV est due au temps de séjour long de la matière première dans le réacteur HTC. À 250°C, les réactions HTC de décomposition de la biomasse sont intensifiées éliminant plus de MV qu'à basses températures. Pour le rapport massique GOS-A/eau égal à 1/2, la faible proportion d'eau a favorisé le dévolatilisation des GOS, menant à une pseudo-pyrolyse des GOS-A au cours du procédé HTC.

- **Taux de cendres**

Le protocole suivi pour la mesure de taux de cendres du liquide HTC est donné dans l'annexe A 2.4. Le taux de cendres affecte l'aptitude d'un combustible pour la combustion ou à la gazéification (cf. section I.3.2 du chapitre I). En effet, une fraction élevée de combustible solide en cendres cause l'encrassement et la scorie des équipements de combustion et de gazéification. De plus, les cendres sont non-combustibles et elles constituent le résidu de ces procédés. Actuellement, l'effet des minéraux sur les réactions de conversion HTC de la biomasse est inconnu (Funke and Ziegler, 2010; Kambo and Dutta, 2014).

Le tableau II-3 montre que le traitement HTC permet la diminution de taux de cendres d'hydro-char comparé à la biomasse initiale. Les hydro-chars contiennent 0,1-1,8% de cendres contre 2,3% pour les GOS-A bruts. Les valeurs faibles de taux de cendres empêchent d'observer l'effet des paramètres étudiés sur le taux de cendres des hydro-chars. Le traitement HTC des GOS-A est capable d'éliminer entre 51% et 97% de cendres (Eq. (A.2) dans l'annexe) contenus dans la biomasse initiale. Ces résultats sont conformes avec ceux rapportés par Kambo and Dutta (2014), Sermyagina et *al.* (2015) et Wilk and Magdziarz (2017) sur la conversion HTC de différents types de biomasse lignocellulosique.

La réduction du taux de cendres du résidu solide est due à l'élimination des composés minéraux présents dans la biomasse dans l'eau sous les conditions HTC. En effet, l'eau souscritique entre 180-250°C favorise la déminéralisation de la biomasse par solvatation acide *via* l'acide acétique généré au cours de l'HTC. De plus, la solubilité des espèces minérales présentes dans la biomasse est élevée dans l'eau souscritique. Les composés inorganiques sont

donc transférés dans le liquide HTC (Pala et *al.*, 2014; Kambo and Dutta, 2015a). Dans notre cas, le liquide issu de l'HTC des GOS-A contient ~0,6% de matière inorganique.

Les résultats d'analyse immédiate montrent que les hydro-chars produits représentent un alternatif prometteur des combustibles fossiles solides en termes de teneur en humidité et en cendres. En effet, les propriétés des hydro-chars produits respectent les exigences de la norme française **NF Biocombustibles Solides** en termes de taux d'humidité (≤ 15%) et de taux de cendres (≤ 7%) (cf. tableau I-3).

II.3.2.2) Analyse élémentaire de l'hydro-char

Le tableau II-4 montre l'effet du traitement HTC sur l'analyse élémentaire des hydro-chars obtenue à partir d'un triplicata. Le principe et le protocole de l'analyse élémentaire sont décrits dans l'annexe 2.

Tableau II-4: Analyse élémentaire des échantillons d'hydro-char et de GOS-A

Durée de traitement (min)	Température (°C)	Rapport GOS/eau	Analyse élémentaire (%)					Rétention carbone (%)
			C	H	N	O [a]	S	
0	215	1/6	62,3±1,0	7,1±0,2	1,4±0,1	29,2±1,3	n.d	77
5			61,2±2,0	6,8±0,2	1,5±0,1	30,5±2,3	n.d	80
30			64,0±1,6	7,0±0,1	1,5±0,1	27,6±1,8	n.d	82
60			63,3±2,7	6,8±0,1	1,3±0,1	28,5±2,7	n.d	79
120			65,2±1,1	6,5±0,3	1,4±0,2	26,8±1,4	n.d	74
30	**180**	1/6	57,8±1,0	6,7±0,1	1,6±0,2	33,9±1,2	n.d	77
	200		60,7±0,6	6,6±0,1	1,4±0,0	31,2±0,6	n.d	76
	230		64,8±0,4	6,7±0,1	1,2±0,1	27,2±0,5	n.d	77
	250		67,8±0,4	6,5±0,0	1,4±0,1	24,3±0,4	n.d	71
30	215	**1/10**	62,1±1,3	6,8±0,1	1,3±0,1	29,9±1,4	n.d	72
		7/30	63,6±0,4	6,9±0,1	1,4±0,1	28,2±0,6	n.d	80
		3/10	64,6±0,1	6,9±0,1	1,5±0,1	26,9±0,1	n.d	81
		1/2	62,3±0,4	6,8±0,1	1,2±0,1	29,6±0,4	n.d	75
GOS-A bruts			53,5±0,2	6,8±0,1	1,1±0,1	38,6±0,3	n.d	/

[a]: par différence; n.d: non détectable (< 0,1%); ± écart-type des résultats d'analyse.

Comme attendu, le taux de carbone augmente au sein de la matrice solide au cours de l'HTC et cette hausse est plus prononcée pour les hydro-chars HC-250°C (hausse de 27%) que pour l'hydro-char HC-180°C (hausse de 8%). Dans le même temps, les teneurs des hydro-chars en oxygène ont diminué de 12% à 37% par contre le pourcentage d'hydrogène reste constant (~6,8%). Ce phénomène indique que l'hydrogène est aussi éliminé au cours de traitement HTC. En effet, dans le cas d'un non perte d'hydrogène, sa fraction massique dans l'hydro-char devait augmenter par rapport à celle dans les GOS-A. La fraction d'azote est

faible (~1,4%) dans les hydro-chars tandis que leur teneur en soufre est non détectable (< 0,1%) par l'appareil d'analyse élémentaire.

Le taux de rétention du carbone des GOS-B bruts dans l'hydro-char (Eq. (A.1) dans l'annexe) est aussi présenté dans le tableau II-4. Les résultats montrent que le traitement HTC est capable de retenir 71-82% du carbone des GOS-A bruts dans l'hydro-char. Le reste du carbone est trouvé dans la phase gazeuse et soluble dans le liquide HTC (Pala et *al.*, 2014).

L'hydro-char est constitué principalement du carbone du fait d'élimination d'oxygène et d'hydrogène de la biomasse au cours de procédé HTC. Les réactions de déshydratation éliminent les groupes hydroxyles (─OH) sous forme d'H_2O permettant de réduire les groupes fonctionnels hydrophiles de la biomasse. Les réactions de décarboxylation décomposent les groupes hydroxyle (─COOH) et carbonyle (C═O) de la biomasse pour former respectivement le CO_2 et le CO (Peterson et *al.*, 2008; Smith et *al.*, 2016). Ces réactions donnent lieu à un hydro-char d'une structure plus aromatique et plus hydrophobe que la biomasse brute (Benavente et al 2015). Dans notre cas, l'hydro-char HC-215°C est moins humide (cf. tableau II-3) et contient plus de lignine (34% *vs.* 19%) que la matière première. Les résultats de l'analyse de l'hydro-char en hémicellulose, en cellulose et en lignine insoluble dans l'acide sont détaillés dans la section II.4.

Quand la durée de traitement et la température augmentent, la fraction du carbone dans l'hydro-char augmente relativement avec la diminution d'oxygène (tableau II-4). Mais la teneur des hydro-chars en hydrogène et en azote reste comparable. La variation du rapport massique GOS-A/eau a un effet faible sur la composition élémentaire des hydro-chars. Parmi les paramètres étudiés, la température a l'effet le plus marquant sur la réduction d'oxygène et l'augmentation du carbone dans les hydro-chars. L'hydro-char produit à 250°C est plus riche en carbone et contient moins d'oxygène que le reste des hydro-chars produits. Cette tendance est conforme avec les résultats d'analyse de MV et du CF. En effet, l'hydro-char produit à 250°C est plus riche en CF et contient moins de MV que les hydro-chars des autres expériences. Ce phénomène montre que les réactions de déshydrations et de décarboxylation de la biomasse sont favorisées à hautes températures. Par conséquence, la perte de masse de la phase solide est plus importante réduisant la production de l'hydro-char.

À partir des résultats de l'analyse élémentaire, les rapports atomiques H/C et O/C des GOS-A et des hydro-chars ont été calculés. Dans la section suivante, les résultats sont tracés sur le diagramme de Van-Krevelen pour illustrer le procédé HTC.

II.3.2.3) Rapports atomiques O/C et H/C des hydro-chars

Le diagramme de Van-Krevelen (figure II-11) montre que le traitement HTC a diminué les rapports atomiques O/C et H/C des GOS-A améliorant leur qualité énergétique. Les rapports atomiques O/C et H/C des GOS-A diminuent respectivement de 0,54 et 1,53 à 0,27-0,44 et 1,15-1,39 pour les hydro-chars. Ces derniers évoluaient de la zone caractéristique de la biomasse vers les zones caractéristiques de la tourbe et de lignite. L'évolution des rapports atomiques O/C et H/C des hydro-chars montre que l'HTC des GOS-A s'effectuait essentiellement *via* des réactions de déshydratation pour éliminer l'oxygène sous formes d'eau. Le même phénomène a été observé par Hoekman et *al.* (2011) et Reza et *al.* (2014a). En revanche, la formation du gaz HTC, composé majoritairement de CO_2, montre que les réactions de décarboxylation se produisaient aussi pour éliminer l'oxygène sous forme de CO_2 (Funke and Ziegler, 2010; Lu et *al.*, 2013).

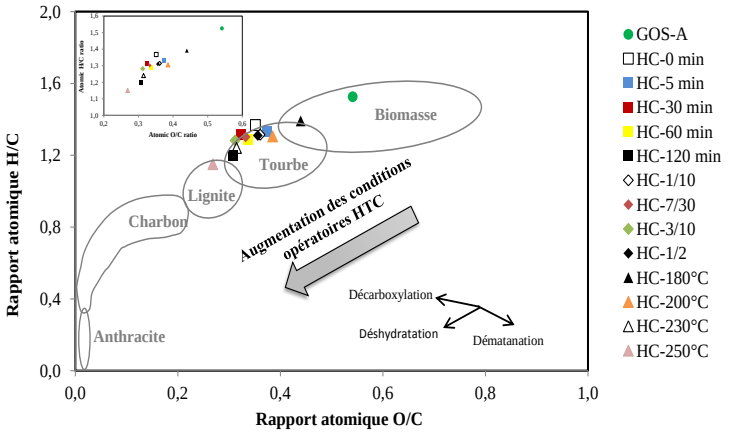


Figure II-11: Diagramme de Van-Krevelen

Les hydro-chars produits à 215°C restent dans la zone caractéristique de la tourbe malgré l'augmentation de la durée de traitement et du rapport massique GOS-A/eau. Ce résultat peut être expliqué par le rapport atomique H/C élevé de ces hydro-chars. D'après Benavente et *al.* (2015), le rapport atomique H/C des hydro-chars est élevé parce que la majorité d'hydrogène associé à l'huile résiduelle des GOS-A bruts reste dans le résidu solide après le traitement HTC. Ce phénomène est conforme avec les résultats d'analyse élémentaire des hydro-chars.

L'hydro-char HC-180°C reste dans la zone caractéristique de la biomasse. Ce résultat montre qu'un traitement à 180°C pendant 30 min avec un rapport massique GOS-A/eau égal à 1/6 est insuffisant pour compléter la conversion HTC des GOS-A. Le traitement HTC des GOS-A à 200°C, 215°C et à 230°C permet la production des hydro-chars similaires à la tourbe en termes des rapports atomiques O/C et H/C. L'augmentation de la température jusqu'à 250°C produit un hydro-char similaire au lignite comme le témoigne l'hydro-char HC-250°C. La même évolution a été observée dans les travaux de Liu et *al.* (2013) et Reza et *al.* (2014b).

La modification de la composition élémentaire et immédiate des GOS-A et des hydro-chars a un effet direct sur leur stabilité thermique. Dans la section suivante, l'effet des conditions opératoires sur leur comportement thermique est présenté.

II.3.2.4) Comportement thermique des hydro-chars

La figure II-12 présente les courbes des analyses thermogravimétriques (TG) et des dérivé-thermogravimétriques (DTG) des GOS-A et des hydro-chars. Les analyses ont été effectuées sous atmosphère inerte (azote) avec une rampe de 10°C.min^{-1} de température ambiante à 900°C. Les courbes TG (figure II-12) montrent que les hydro-chars sont plus stables thermiquement que les GOS-A bruts: (i) en dessous de 192°C, les hydro-chars ne montrent aucune dégradation tandis que les GOS-A bruts perdent ~7% de leur masse initiale, (ii) la pyrolyse à 900°C des hydro-chars produit 25-38% de résidu solide alors que seulement 20% est produit dans le cas des GOS-A bruts. La stabilité thermique élevée des hydro-chars par rapport aux GOS bruts peut être expliquée par la formation d'un résidu solide plus carboné que la matière première. La différence au niveau de la masse résiduelle est due essentiellement à la fraction des hydro-chars et des GOS-A en carbone fixe (cf. tableau II-3).

Les figures II-12A, C montrent que la durée de traitement et le rapport massique GOS-A/eau n'ont pas d'effet sur le comportement thermique des hydro-chars, à l'exception d'hydro-char HC-60 min. Ce dernier perd moins de masse entre 380°C et 740°C que les autres hydro-chars. En revanche, la figure II-12B montre que la température de traitement HTC a un effet marquant sur le comportement thermique des hydro-chars. L'augmentation de la température de 180°C à 250°C améliore la stabilité thermique des hydro-chars augmentant la masse résiduelle en fin d'analyse de 25% à 38%. Ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation de la teneur des hydro-chars en CF avec l'augmentation de la température.

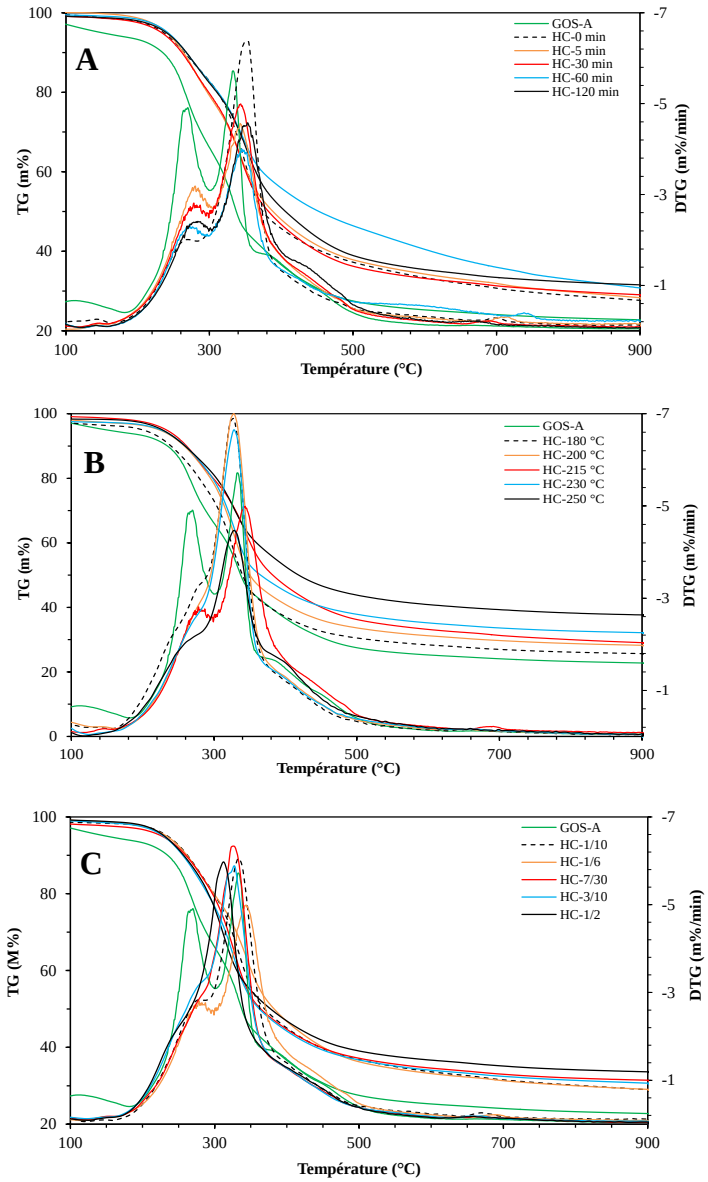


Figure II-12: Courbes TG et DTG des GOS-A et des hydro-chars produits sous différents **(A)** durées de traitement (T=215°C, ratio GOS-A/eau=1/6), **(B)** températures (durée de traitement=30 min, ratio GOS-A/eau=1/6 et **(C)** ratios GOS-A/eau (T=215°C, durée de traitement=30 min)

Les GOS-A sont composés de 19% d'extractibles solubles dans le toluène-éthanol, 39% d'hémicellulose, 13% de cellulose et de 29% de lignine insoluble dans l'acide. Les courbes DTG montrent que les GOS-A bruts atteignent leur vitesse maximale de perte de mase à 267°C (-4,8%.min^{-1}) et à 333°C (-5,7%.min^{-1}). Ces pics correspondent respectivement à la décomposition d'hémicellulose et de cellulose. Un profil similaire a été observé par Guizani et *al.* (2016). Le petit pic observé à ~380°C peut être attribué à la décomposition d'huile d'olive résiduelle contenant dans les GOS-A bruts. Par ailleurs, la pyrolyse de la lignine s'effectue progressivement sur une gamme de température plus large de 100°C à 900°C (Benavente and Fullana, 2015).

La figure II-12 montre deux pics DTG pour la décomposition des GOS-A et un seul pic DTG large situé entre 280°C et 350°C pour la pyrolyse des hydro-chars. La diminution du premier pic observé pour les GOS-A bruts peut être expliquée par la destruction d'hémicellulose contenant dans les GOS-A au cours du procédé HTC. Par conséquence, les hydro-chars contiennent moins d'hémicellulose que les GOS-A bruts (Reza et *al.*, 2014a, 2015). Ces résultats sont conformes avec ceux de l'analyse de l'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine de l'hydro-char dans présentés dans la section II.4.

La figure II-12A présente les courbes DTG des hydro-chars en fonction de la durée de traitement. On remarque que les pics sont décalés respectivement de 267°C et 333°C à environ 282°C et 348°C par rapport à ceux des GOS-A bruts. Ce décalage peut être expliqué par la formation des matériaux carbonés présents dans l'hydro-char *via* les réactions de polymérisation entre les composés dérivés de furfural présents dans le liquide HTC (Basso et *al.*, 2016; Sevilla and Fuertes, 2009b). Le même phénomène a été observé quand la température et le rapport massique GOS-A/eau varient (figures II-12B, C).

II.3.2.5) Analyse des groupes fonctionnels des hydro-chars

La figure II-13 présente les spectres InfraRouge (IR) des GOS-A et des hydro-chars produits en fonction des conditions opératoires étudiés. L'analyse est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. L'analyse IR permet *via* la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques d'échantillon. Les analyses ont été effectuées dans la fenêtre 750-4000 cm^{-1} avec l'analyseur NICOLET 6700 FTIR.

Le signal centré à 3313 cm^{-1} correspond au chevauchement des groupes hydroxyle et amine. La présence des groupes hydroxyle montre la présence d'hémicellulose et de cellulose dans les échantillons analysés (Rizzi et *al.*, 2017). Les pics à 2920 cm^{-1} et à 2840 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'étirement C─H des groupes méthyle, méthylène et méthyne présents dans la lignine et dans les composés aliphatiques (Xu et *al.*, 2013; Yan et *al.*, 2017). La présence des composés aliphatiques peut être aussi attribuée à l'huile résiduelle. Les pics à 1730 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'étirement de C═O des groupes carbonyles conjugués ou non-conjugués avec les groupes aromatiques (Álvarez-Murillo et *al.*, 2015). Le pic centré à 1032 cm^{-1} révèle la présence d'une structure saccharide comme l'hémicellulose et la cellulose (Xu et *al.*, 2013; Yan et *al.*, 2017).

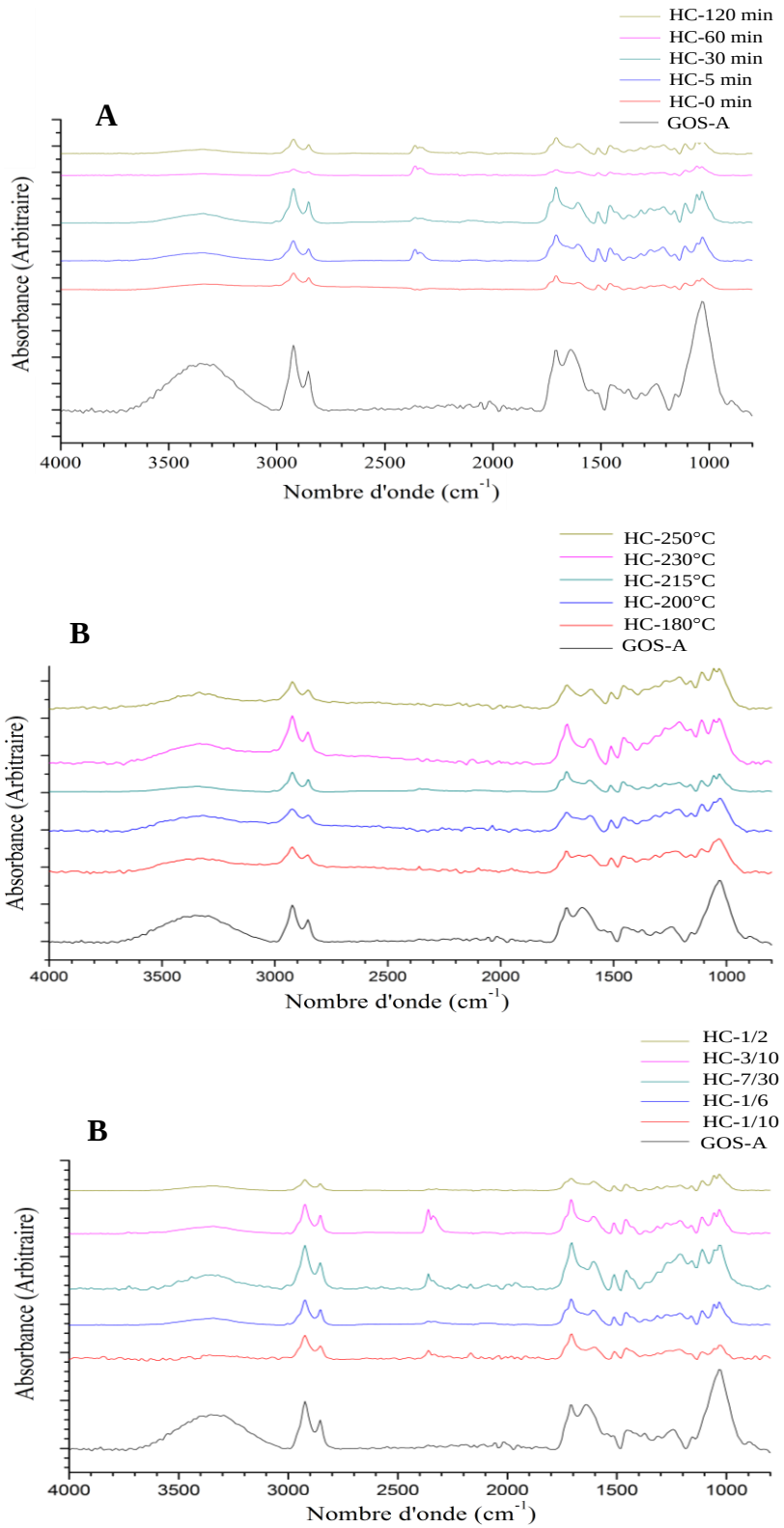


Figure II-13: Spectres IR des GOS-A et des hydro-chars produits sous différents **(A)** durées de traitement (T=215°C, ratio GOS-A/eau=1/6), **(B)** températures (durée de traitement=30 min, ratio GOS-A/eau=1/6 et **(C)** ratios GOS-A/eau (T=215°C, durée de traitement = 30 min)

La figue II-13 montre que les pics des GOS-A ont diminué après le traitement HTC. Ce résultat peut être expliqué par le changement dans la compositions chimique des GOS-A *via* des réactions d'hydrolyse, de déshydratation, de décarboxylation, d'aromatisation et de polymérisation (Funke and Ziegler, 2010; Pavlovič et *al.*, 2013; Kambo and Dutta, 2015a). Les résultats montrent que les bandes entre 3600-2800 cm^{-1} et 800-1800 cm^{-1}, attribuées aux matériaux biologiques, sont plus visibles pour les spectres de GOS-A bruts que pour les hydro-chars. La diminution du signal à 3313 cm^{-1} peut révéler que des réactions de déshydratation ont eu lieu au cours de procédé HTC (Álvarez-Murillo et *al.*, 2015; Yan et *al.*, 2017). Ce résultat est en accord avec ceux du diagramme de Van-Krevelen (cf. II.3.2.3). Le signal faible des pics à 2920 cm^{-1} et à 2840 cm^{-1} pour les hydro-chars montre que ces derniers contiennent moins d'huile résiduelle par rapport aux GOS-A. La diminution du pic à 1032 cm^{-1} montre que l'hémicellulose et la cellulose sont décomposées au cours de procédé HTC.

II.3.2.6) Pouvoir calorifique supérieur des hydro-chars

Le tableau II-5 montre l'effet des paramètres étudiés sur le PCS des hydro-chars produits et sur les performances du procédé HTC. Le principe et le protocole de mesure du PCS des échantillons secs sont présentés dans l'annexe A.2.1.

Tableau II-5: PCS des matériaux et performance des expériences HTC

Durée traitement (min)	Température (°C)	Rapport GOS/eau	PCS [b] (MJ/kg)	RM [a] (%)	DE [c] (-)	RE [d] (%)
0			24,9	66	1,1	73
5			25,6	70	1,1	77
30	215	1/6	26,8	69	1,2	83
60			26,5	66	1,2	79
120			26,2	61	1,2	73
	180		24,1	71	1,1	78
30	**200**	1/6	25,0	67	1,1	74
	230		26,1	63	1,2	76
	250		27,6	56	1,2	67
		1/10	26,1	62	1,2	74
30	215	**7/30**	26,3	67	1,2	80
		3/10	26,5	67	1,2	80
		1/2	26,3	64	1,2	77
GOS-A bruts			22,5	-	-	-

RM [a]: Rendement Massique en hydro-char, PCS [b]: Pouvoir Calorifique Supérieur, DE [c]: rapport de Densification Énergétique, RE [d]: Rendement Énergétique

En fonction des conditions opératoires, le traitement HTC a augmenté de 11% à 23% le PCS des hydro-chars par rapport à celui des GOS-A bruts (24,9-27,6 *vs.* 22,5 $MJ.kg^{-1}$). Les résultats montrent que le PCS des hydro-chars dépend du paramètre de température suivi par

l'effet de la durée de traitement. Ces résultats sont conformes avec ceux trouvés dans la littérature (Benavente et *al.*, 2015; Hoekman et *al.*, 2011; Volpe and Fiori, 2017). Les étapes de chauffage et de refroidissement (durée de traitement=0 min) étaient suffisantes pour augmenter de 11% le PCS des hydro-chars par rapport aux GOS-A bruts. Le PCS atteint sa valeur maximale à 30 min mais diminue légèrement avec l'allongement de la durée de traitement jusqu'à 120 min. Les résultats montrent que le PCS des hydro-chars augmente de 24,1 $MJ.kg^{-1}$ à 27,6 $MJ.kg^{-1}$ lorsque la hausse de température de 180°C à 250°C. La variation du rapport massique GOS-A/eau n'a pas d'effet significatif sur le PCS des hydro-chars.

Le tableau II-5 montre que les hydro-chars produits représentent un alternatif prometteur des combustibles fossiles en termes du PCS. En effet, les hydro-chars produits possèdent un PCS compris entre 24,9-27,6 $MJ.kg^{-1}$ alors que le PCS de la tourbe et de lignite est respectivement 18,2 et 25,0 $MJ.kg^{-1}$. De plus, le PCS des hydro-chars issus de l'HTC des GOS-A est au-dessus des valeurs du pouvoir calorifique ($\geq$ 16,5 $MJ.kg^{-1}$) exigées pour les biocombustibles solides selon la norme française **NF Biocombustible Solides**. Ce constat est conforme avec l'évolution des rapports atomiques H/C et O/C des hydro-chars dans le diagramme de Van-Krevelen (figure II-11). En effet, les rapports atomiques O/C et H/C des hydro-chars produits sont situés dans les zones caractéristiques de la tourbe et de lignite. Ce phénomène est lié directement à la teneur des hydro-chars produits en carbone (figure II-14). En effet, le PCS des hydro-chars augmente avec leur teneur en carbone, comme il a été rapporté dans la littérature sur l'HTC de la biomasse lignocellulosique (Benavente et *al.*, 2015; Liu et *al.*, 2013; Volpe and Fiori, 2017).

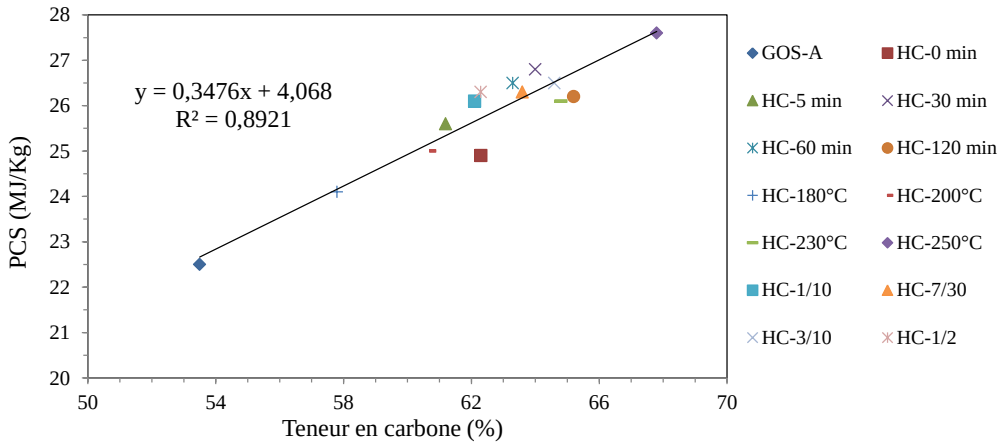


Figure II-14: Relation entre la teneur en carbone et le PCS des hydro-chars produits sous différentes conditions opératoire

II.3.3. Effet des conditions opératoires sur les performances du procédé HTC

Les performances des expériences HTC en fonction des conditions opératoires sont exposées dans le tableau II-5. Comme la majorité des travaux réalisés dans la littérature sur l'HTC de la biomasse, nous avons évalué les performances du procédé HTC sur l'hydro-char basant sur trois critères:

$$\text{Rendement massique en hydro-char (\%)} = \frac{\text{Masse}_{\text{hydro-char sec}}}{\text{Masse}_{\text{GOS secs}}} \quad (3)$$

$$\text{Rapport de densification énergétique} = \frac{\text{PCS}_{\text{hydro-char sec}}}{\text{PCS}_{\text{GOS secs}}} \quad (4)$$

$$\text{Rendement énergétique (\%)} = \text{Rendement massique en hydro-char (\%)} \times \text{Rapport de densification énergétique} \quad (5)$$

L'effet des conditions opératoires sur l'évolution du rendement massique en hydro-char (RM) a été discuté dans la section II.3.1. En effet, le rendement massique en hydro-char diminue avec l'augmentation des conditions opératoires au profit d'huile HTC et du gaz HTC. Le PCS des hydro-chars produits est compris entre 24,9 et 27,6 $MJ.kg^{-1}$ donnant un rapport de densification énergétique (Eq. (4)) de 1,1 et de 1,2 par rapport aux GOS-A. Le rendement énergétique (RE) est un compromis entre le RM en hydro-char et sa qualité énergétique (RE = RM × DE) (Eq. (5)). Selon les conditions opératoires, le RE des expériences HTC est compris entre 67% et 83%. Les résultats montrent que le traitement HTC des GOS-A à 215°C pendant 30 min avec un ratio GOS-A/eau de 1/6 maximise le rendement énergétique (RE = 83%) pour l'élaboration de l'hydro-char. Ce résultat est similaire à celui trouvé par Hoekman et *al.* (2011) sur l'HTC d'un mélange du bois sapin/pin.

Les résultats ont montré que le traitement des GOS-A à 215°C pendant 30 min avec un rapport massique GOS-A/eau égal à 1/6 maximise le rendement énergétique pour l'élaboration de l'hydro-char. Ces conditions ont permis de trouver un compromis entre la quantité de l'hydro-char produite et sa qualité énergétique (teneur en carbone, PCS). Ce phénomène est lié à la composition macromoléculaire de l'hydro-char produit. Ci-après les résultats de l'analyse d'extractibles solubles dans le toluène-éthanol, d'hémicellulose, de cellulose et de lignine de l'hydro-char produit sous les conditions optimales pour l'élaboration de l'hydro-char, sont présentés.

II.4. Analyse extractibles, hémicellulose, cellulose et lignine de l'hydro-char

En fonction des conditions opératoires, la masse de l'hydro-char produit avec le réacteur non-agité de 50 ml est d'environ 3 g. Cette masse est insuffisante pour effectuer en triplicata l'analyse de l'hydro-char en extractibles, hémicellulose, cellulose et en lignine (protocole détaillé dans l'annexe A.2.5). Pour disposer une quantité suffisante de l'hydro-char pour les analyses, les GOS-A ont été traités dans un réacteur non-agité de 250 ml équipé des mêmes instruments que le réacteur de 50 ml (figure II-4). L'hydro-char a été produit sous les conditions optimales de l'élaboration de l'hydro-char: 215°C, 30 min, ratio massique GOS-A/eau = 1/6. Les résultats montrent que l'hydro-char contient plus d'extractibles solubles dans le toluène-éthanol (39% *vs.* 19%) et de lignine insoluble dans l'acide (34% *vs.* 29%) que les GOS-A bruts. Par contre, sa teneur en hémicellulose (22% contre 39% pour les GOS-A bruts) et en cellulose (5% contre 13% pour les GOS-A bruts), sont plus faibles. Le même phénomène a été observé dans la littérature par Reza et *al.* (2014a, 2015) sur l'HTC de la biomasse lignocellulosique. Ces résultats montrent que le traitement HTC a décomposé une partie de l'hémicellulose et de la cellulose constituant les GOS-A. Les extractibles sont issues de la décomposition de l'hémicellulose et de la cellulose. Leur fraction augmente dans l'hydro-char car elles sont probablement absorbées par la phase solide au cours de procédé HTC. Pour la lignine, sa proportion augmente dans l'hydro-char du fait de l'élimination de l'hémicellulose et de la cellulose au cours de procédé HTC (Garlapalli et *al.*, 2016; Reza et *al.*, 2014a, 2015).

II.5. Limitation de taux de charge du réacteur non-agité en matière première

Le ratio eau/biomasse représente le facteur le plus influent sur le bilan énergétique du procédé HTC. En effet, la diminution de ce rapport diminue considérablement la consommation énergétique du procédé HTC (cf. chapitre IV). En revanche, la conversion HTC des GOS pourrait être affectée par le taux de charge du réacteur non-agité. Afin d'examiner la limite de remplissage du réacteur non-agité de 50 ml en matière GOS-A, nous avons travaillé avec un ratio massique GOS-A/eau de 1/2. Le traitement HTC a été réalisé sous une température de traitement de 215°C pendant 30 min. À la fin de l'étape refroidissement, les particules de l'hydro-char collées aux parois et présentes au centre du réacteur, sont récupérées et analysées par IR (figure II-15). Les résultats d'analyse des spectres IR des particules de l'hydro-char montrent un effet de parois sur la décomposition des GOS-A au cours de procédé HTC. En effet, les bandes entre 3600-2800 cm^{-1} et 800-1800 cm^{-1} sont plus visibles pour les spectres IR des particules de l'hydro-char récupérées des

parois du réacteur que celles récupérées au milieu du réacteur. Ce résultat montre une hétérogénéité de traitement. L'absence d'un système d'agitation et le taux de remplissage élevée du réacteur empêchent une meilleure dispersion de la phase solide dans l'eau souscritique au cours de procédé HTC des GOS-A. Une partie de la phase solide reste alors collée aux parois et subissent une pseudo-pyrolyse favorisant la dévolatisation de la phase solide. Pour cela l'hydro-char produit avec un ratio massique GOS-A/eau de 1/2 contient moins de MV que les autres hydro-chars produits sous les mêmes conditions de température et de durée de traitement (tableau II-3).

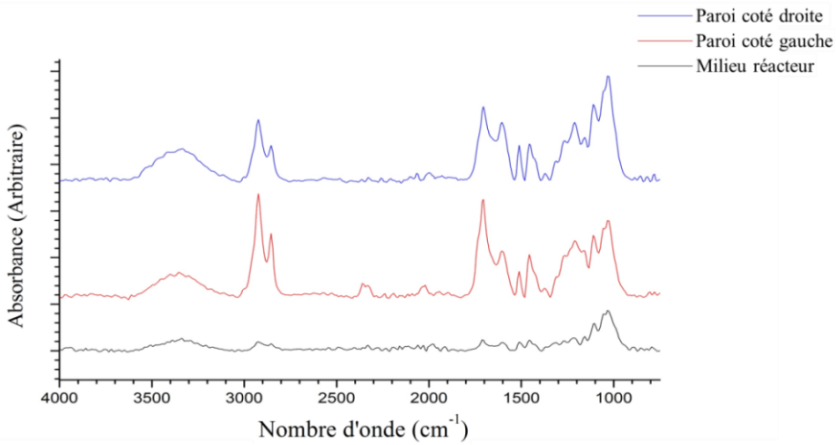


Figure II-15: Spectres IR des particules de l'hydro-char récupérées des parois et de milieu du réacteur HTC (T= 215°C, durée de traitement= 30 min, ratio GOS-A/eau= 1/2)

II.6. Aire de surface de l'hydro-char

L'objectif de ce travail est l'étude des performances des hydro-chars issus d'HTC des GOS pour la production d'énergie. Par ailleurs, la valorisation en matière des hydro-chars comme adsorbant ou comme précurseur de charbon actif est ainsi possible. Afin d'examiner la potentialité d'une valorisation matière de nos hydro-chars, l'aire de surface d'hydro-char issu de l'HTC des GOS-A à 250°C (30 min, ratio GOS-A/eau = 1/6) a été mesurée par adsorption/désorption d'azote. Ce hydro-char est choisi car il possède a priori une aire de surface suffisante pour réaliser l'analyse car la température de traitement HTC était élevée. En effet, cette méthode d'analyse n'est pas adaptée aux matériaux de faible aire de surface. Les analyses ont été effectuées au laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux: Haute Température et Irradiation (CEMHTI) à Orléans. Les résultats obtenus à partir des analyses adsorption/désorption d'azote sont montrés dans le tableau II-6.

Tableau II-6: Aire de surface BET déterminée par adsorption/désorption d'azote

Hydro-char HC-250°C	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	S_{Total} ($m^2.g^{-1}$)
Brut	3,8	24
Résidu $_{Toluène\text{-}Éthanol}$ [a]	14,1	134
Résidu $_{Hexane}$ [b]	14,6	167

Résidu $_{Toluène\text{-}EtOH}$ [a]: résidu de traitement d'hydro-char avec toluène-éthanol (2:1)
Résidu $_{Hexane}$ [b] : résidu de traitement d'hydro-char avec hexane

Le tableau II-6 montre que l'hydro-char possède une surface BET (3,8 $m^2.g^{-1}$) et une surface totale (24 $m^2.g^{-1}$) très faibles. Ce résultat est en accord avec ceux de la littérature sur l'hydro-char issu de l'HTC de la biomasse lignocellulosique (Garlapalli et *al.*, 2016; Nizamuddin et *al.*, 2016; Parshetti et *al.*, 2013b). En effet, la structure macro-sphérique amorphe et les substances pigées ou absorbées à la surface de l'hydro-char réduisent son aire de surface (Garlapalli et *al.*, 2016). Les résultats reportés dans le tableau II-6 que des composants solubles dans les solvants sont extraits libérant les pores et entrainant une augmentation d'aire de surface BET au sein de résidu solide obtenu. Le développement de la porosité et de l'aire de surface des hydro-chars par activations thermique, chimique ou physique est nécessaire pour envisager une valorisation en matière de nos hydro-chars. La mesure d'aire de surface permet d'identifier la nature des pores (micropore, méso-pore et macrospore) à partir des isothermes adsorption/désorption des matériaux.

La figure II-16 présente les isothermes d'adsorption et de désorption des échantillons analysés. Selon la classification de Gibbs, les isothermes présentent une isotherme de type II, caractéristiques des matériaux macroporeux (Donohue and Aranovich, 1998). L'augmentation faible du volume d'azote adsorbé à faibles (P/P_0) montre que les hydro-chars sont caractérisés par une faible microporosité alors que le plateau à des pressions relatives élevées montre que le nombre des méso-pores et des macrospores est important. Ce résultat est en accord avec ceux de la littérature sur la nature des pores de l'hydro-char (Garlapalli et *al.*, 2016).

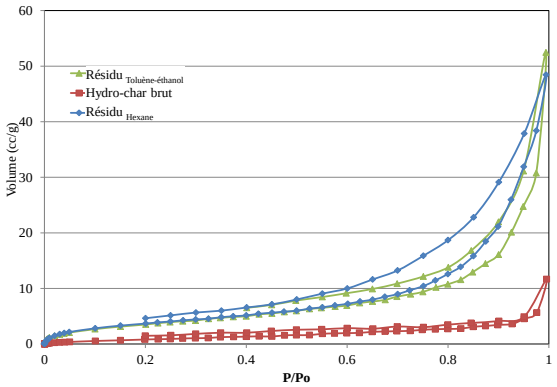


Figure II-16: Isothermes d'adsorption et de désorption des échantillons analysés

Résumé des résultats des sections II-3 à II-6

Les résultats ont montré que la distribution des produits issus de l'HTC des GOS-A dépend fortement de la température. Au cours du procédé HTC, les groupes hydroxyle de la biomasse sont détruits donnant lieu à un hydro-char moins humide que la biomasse initiale (1,8-3,7% contre 7,4% pour les GOS-A). Ainsi, l'hydro-char s'enrichit en carbone fixe et s'appauvrit en matière volatile et en cendres. L'hydro-char est principalement constitué du carbone (58-68%) du fait de l'élimination d'oxygène et d'hydrogène sous formes d'H_2O et de CO_2 *via* des réactions de déshydratation et de décarboxylation respectivement.

Les hydro-chars produits présentent un alternatif prometteur des combustibles fossiles en termes du pourvoir calorifique. Ils possèdent en effet un PCS de 24,9-25,0 $MJ.kg^{-1}$ devant 18,2 et 25,0 $MJ.kg^{-1}$ respectivement pour la tourbe et le lignite. Les résultats ont montré que le traitement HTC des GOS-A à 215°C pendant 30 min avec un ratio massique GOS-A/eau égal à 1/6 maximisent le rendement énergétique (83%) pour l'élaboration des hydro-chars. Le traitement HTC des GOS-A diminue leur teneur en hémicellulose et en cellulose mais augmente leurs fractions en extractibles solubles dans le toluène-éthanol et en lignine insoluble dans l'acide. L'absence d'un système d'agitation et le remplissage élevé du réacteur en matière première ont un effet de parois, empêchant une décomposition complète des GOS-A par HTC. L'aire de surface de l'hydro-char est faible pour être valorisé en matière (adsorbant, captage énergie...) et nécessite le développement de sa porosité et son aire de surface.

À ce niveau de l'étude, les expériences de l'étude de l'effet des conditions opératoires sur le procédé HTC ont été réalisées de manière récurrente en faisant varier les paramètres l'un après l'autre. Cette méthode nous a permis de définir les limites du procédé HTC pour élaborer l'hydro-char. Pour mieux comprendre et analyser l'effet des conditions opératoires sur le procédé HTC, la méthodologie des plans d'expériences est appliquée dans la suite de cette étude. La théorie des plans d'expériences est d'abord traitée avant d'appliquer ces principes pour modéliser et optimiser le procédé HTC dans la section suivante.

II.7. Approche des plans d'expériences pour modéliser et optimiser le procédé HTC

La méthodologie des plans d'expériences (MPE) constitue une stratégie de planification d'expériences pour obtenir des conclusions adéquates d'une manière efficace et économique. La MPE est basée sur le fait qu'une expérience organisée simplifie l'analyse et l'interprétation des résultats. La MPE cherche à trouver un lien entre deux grandeurs:

•la réponse: grandeur physique étudiée;

•les facteurs: grandeurs physiques modifiables sensées influencer la réponse.

Le premier critère de choix du plan est le nombre d'expériences nécessaires. Parmi les plans d'expériences, le plan de Doehlert est retenu pour son nombre d'expériences plus faible. Il est possible de calculer le nombre d'expérience N pour le plan d'expérience de Doehlert comme suit: $N= k^2 + k + 1$ (k: nombre de facteurs). Le procédé HTC dépend de trois principaux variables continus: la température, la durée de traitement et le rapport massique biomasse/eau. Dans ce cas k est égal à 3 et l'application du plan de Doehlert demande la réalisation de 13 expériences. Pour minimiser le nombre d'expérience, nous avons limité le nombre de paramètres à prendre en considération pour modéliser les réponses à deux facteurs: la température (T) et la durée de traitement (t). En effet, les résultats de la section II-3 ont montré que le ratio GOS/eau a un effet faible sur le procédé HTC. Nous avons donc fixé sa valeur à 1/3 pour une part éviter la formation de boues qui peuvent causer des problèmes au système d'agitation dans le réacteur utilisé, et d'autre part, pour permettre au procédé HTC d'avoir un bilan énergétique positif (cf. chapitre IV).

II.7.1. Matrice expérimentale du plan de Dohlert (DoE)

La principale caractéristique du plan de Doehlert est d'avoir une répartition uniforme des points expérimentaux. Pour un plan à deux facteurs, la matrice expérimentale est constituée de 7 expériences avec un facteur à 5 niveaux et un facteur à 3 niveaux. Elle forme ainsi un cube-octaèdre (figure II-17).

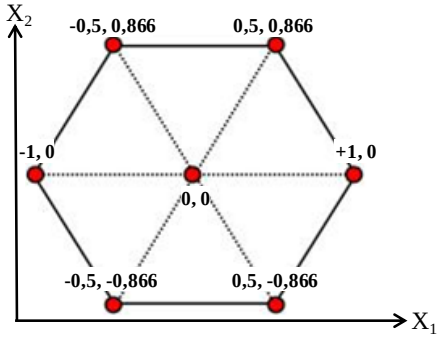


Figure II-17: Représentation graphique de plan de Doehlert pour optimisation à deux facteurs

Afin de déterminer la matrice expérimentale, il est nécessaire de définir les bornes du domaine d'étude ainsi que le nombre de niveaux. La conversion HTC des GOS s'effectue dans le domaine souscritique de l'eau entre 180°C et 250°C. La limite haute est fixée à 250°C pour éviter d'aller dans le domaine de la liquéfaction hydrothermale. Qui plus est, la conversion des GOS en gaz et en huile au profit de l'hydro-char est limitée. La limite basse est fixée à 180°C. Pour la durée de traitement, le minimum est égale à 0 min correspond à l'expérience flash permettant d'étudier l'effet des phases de chauffage et de refroidissement sur le procédé HTC. Le maximum est fixé à 60 min car à partir de cette valeur de durée de traitement, une diminution du rendement énergétique a été observée (cf. section II.3.3).

L'une des spécifications du plan de Doehlert est le nombre différent de niveaux expérimentaux (3 et 5 en fonction de l'axe) pour les paramètres étudiés (température, T, et durée de traitement, t). Le choix du nombre de niveau de chaque paramètre dépend de la facilité de contrôle du variable et de son impact sur les réponses. Dans notre cas, la température est choisie pour avoir cinq niveaux expérimentaux et trois pour la durée de traitement. Les valeurs initiales des paramètres choisis sont: 215°C pour T (X_1 = 0) avec une valeur de pas de variation de 17,5°C, et 30 min pour t (X_2 = 0) avec une valeur de pas de variation de 30 min. La détermination des bornes expérimentales et la répartition des paramètres par nombre de niveaux conduit à la matrice expérience de 7 essais présentée dans le tableau II-7 en coordonnées réelles et réduites. De plus, l'essai 1 a été répété quatre fois de façon à tenir compte des problèmes de répétabilité des résultats.

Tableau II-7: Matrice expérimentale du plan de Doehlert

Essai	X_1 (°C)	X_2 (min)
1-1	215 (0)	30 (0)
2	180 (–1)	30 (0)
3	250 (1)	30 (0)
4	197 (–0,5)	0 (–0,866)
5	232 (0,5)	60 (+0,866)
6	197 (–0,5)	60 (+0,866)
7	232 (0,5)	0 (–0,866)
1-2	215 (0)	30 (0)
1-3	215 (0)	30 (0)
1-4	215 (0)	30 (0)

À partir des résultats des 10 expériences, le modèle quadratique typique permettant de relier la température et la durée de traitement avec les réponses, est de la forme suivante:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{22}X_2^2 \quad (6)$$

Y est la valeur de la réponse calculée pour le modèle. X_1 et X_2 sont respectivement la température et la durée de traitement représentés en coordonnées réduites. Le modèle se compose des termes de premier ordre (b_i), des termes carrés (b_{ii}) et d'interaction des termes de premier ordre (b_{ij}). L'équation du modèle résultant est utilisée pour dessiner la surface de réponse. L'estimation des coefficients du modèle polynomial (b_0, b_i, b_{ii} et b_{ij} de l'équation (1)) est calculée en utilisant la méthode des moindres carrés du logiciel Statgraphics Centurion XV Version (Sigma-Plus, Paris, France). L'exactitude du modèle est vérifiée par la détermination basée sur le F-test des termes b_i et b_{ii} significatifs. Le F-test est utilisé pour comparer les variances à un niveau de probabilité de 95%.

Les expériences HTC ont été réalisées dans le réacteur agité de 300 ml (figure II-6) en utilisant les GOS-B comme matière première. Les résultats d'optimisation et de modélisation du procédé par l'application du plan de Doehlert sont présentés dans les trois prochaines sections. Ci-après l'abréviation (HC-X_1-X_2) est utilisée pour désigner l'hydro-char (HC) où X_1 représente la température et X_2 la durée de traitement HTC.

II.7.2. Optimisation et modélisation des caractéristiques de l'hydro-char

La caractérisation de l'hydro-char a été évaluée par l'analyse immédiate, l'analyse élémentaire, la mesure de PCS et l'étude de comportement thermique des hydro-chars.

II.7.2.1) Analyse immédiate de l'hydro-char

Le tableau II-8 montre les résultats expérimentaux du plan de Doehlert.

Tableau II-8: Matrice expérimentale du plan de DoE avec les résultats de l'effet de la température et de la durée de traitement (ratio GOS-B/eau=1/3) sur l'analyse immédiate des hydro-chars

Essai	X_1 (°C)	X_2 (min)	TH (%)	MV (%)	CF (%)	Cendres (%)
1-1	215 (0)	30 (0)	3,2	63,8	31,1	1,9
2	180 (–1)	30 (0)	3,9	67,3	26,4	2,4
3	250 (1)	30 (0)	1,6	56,9	36,1	5,4
4	197 (–0,5)	0 (–0,866)	3,6	67,6	25,7	3,1
5	232 (0,5)	60 (+0,866)	2,4	60,2	33,2	4,2
6	197 (–0,5)	60 (+0,866)	2,5	61,7	30,4	5,4
7	232 (0,5)	0 (–0,866)	2,3	61,8	31,5	4,4
1-2	215 (0)	30 (0)	3,2	65,0	30,2	1,6
1-3	215 (0)	30 (0)	2,8	65,0	31,1	1,1
1-4	215 (0)	30 (0)	2,5	62,8	31,2	3,5
Moyenne			2,8	63,2	30,7	3,3
Écart-type			0,2	1,1	0,5	0,3
Coefficient de variation (%)			7	2	2	9
GOS-B bruts			7,7	66,7	16,3	9,0

TH: Taux d'Humidité; MV: Matière Volatile; CF: Carbone Fixe

II.7.2.1.1) Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2)

La figure II-18 présente le graphique des effets globaux de X_1 et X_2 sur les paramètres d'analyse immédiate. Ce graphique montre la variation des réponses entre un niveau haut (+1) et un niveau bas (−1) d'un facteur étudié.

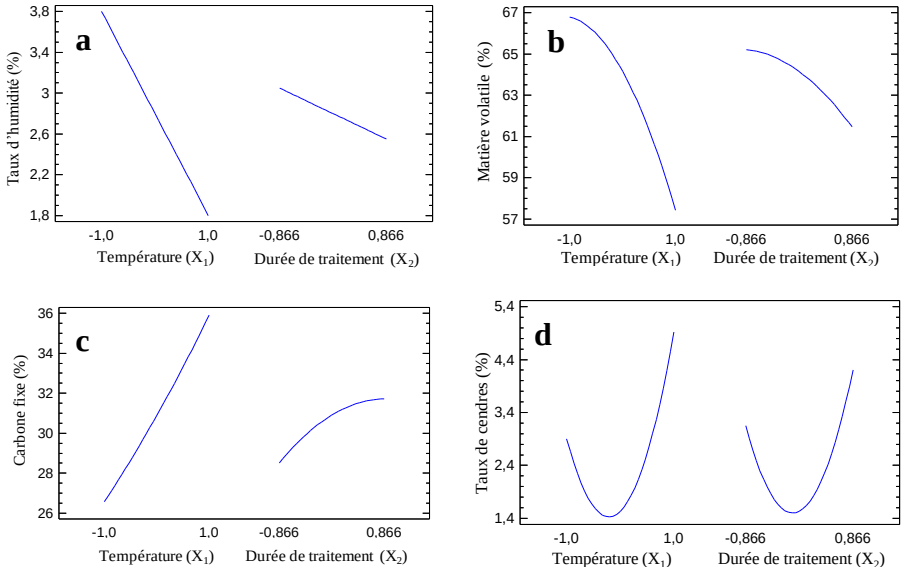


Figure II-18: Graphique des effets globaux pour **(a)** le taux d'humidité, **(b)** la MV, **(c)** le CF, et **(d)** le taux de cendres des hydro-chars

Les résultats reportés dans le tableau II-8 montrent que les hydro-chars sont moins humides que les GOS-B conformément aux résultats trouvés dans la section II.3.2.1. Par contre, l'effet de X_1 et X_2 est négatif sur le taux d'humidité (figure II-18a). **Cette tendance révèle que l'augmentation de la température et de la durée de traitement augmente l'hydrophobicité de l'hydro-char en diminuant son taux d'humidité. Ce phénomène est expliqué par l'intensification des réactions HTC avec l'augmentation de X_1 et X_2 pour éliminer les groupes hydroxyles de l'hydro-char.**

Le tableau II-8 montre que les GOS-B bruts contiennent plus de MV (66,7% *vs.* 56,9-65,0%) et moins de CF (16,3 *vs.* 25,7-36,1%) que les hydro-chars. Les figures II-18 (b, c) montrent que l'augmentation de X_1 et X_2 a un effet négatif sur l'indice de MV des hydro-chars et positif sur sa fraction en CF. **Ce résultat indique qu'une partie de la MV libérée au cours de procédé HTC peut participer à la formation du CF au sein de l'hydro-char.**

Comme attendu, les hydro-chars contiennent moins de cendres (1,1-5,4% contre 9,0% pour les GOS-B). **Par ailleurs, le taux de cendres des hydro-chars montre une évolution**

avec la variation de T et t. La figure II-18d montre que l'augmentation de X_1 et X_2 jusqu'au centre de domaine de T (215°C) et de t (0 min) diminue le taux de cendres de l'hydro-char mais sa valeur augmente ensuite avec l'augmentation de T et t. **Cette tendance est liée à l'évolution de la solubilité des composés inorganiques contenant dans la biomasse avec la variation de la température au cours de traitement HTC dans la zone souscritique de l'eau entre 180°C et 250°C.**

II.7.2.1.2) Modélisation des paramètres de l'analyse immédiate des hydro-chars

L'influence des coefficients du modèle sur les paramètres de l'analyse immédiate des hydro-chars est montrée dans les diagrammes de Pareto (figure II-19). Le test-F compare les variances des valeurs calculées avec le modèle et le résidu. On dira qu'au dessous de 5% (p=0,95), le coefficient est significatif et nous n'avons pas besoin de le rejecter du modèle. Un coefficient est défini comme significatif si sa valeur normalisée est supérieure à la barre dans le figure II-19 (Chartier et *al.*, 2013). Les barres bleues et grises représentent un effet négatif et un effet positif respectivement. Le coefficient de régression du modèle R^2 donne la qualité descriptive des données, et R^2 ajusté prend en compte le nombre de termes explicatifs nécessaires dans le modèle. À partir d'ANOVA, les termes ont été enlevés pour maximiser la valeur du R^2 ajusté.

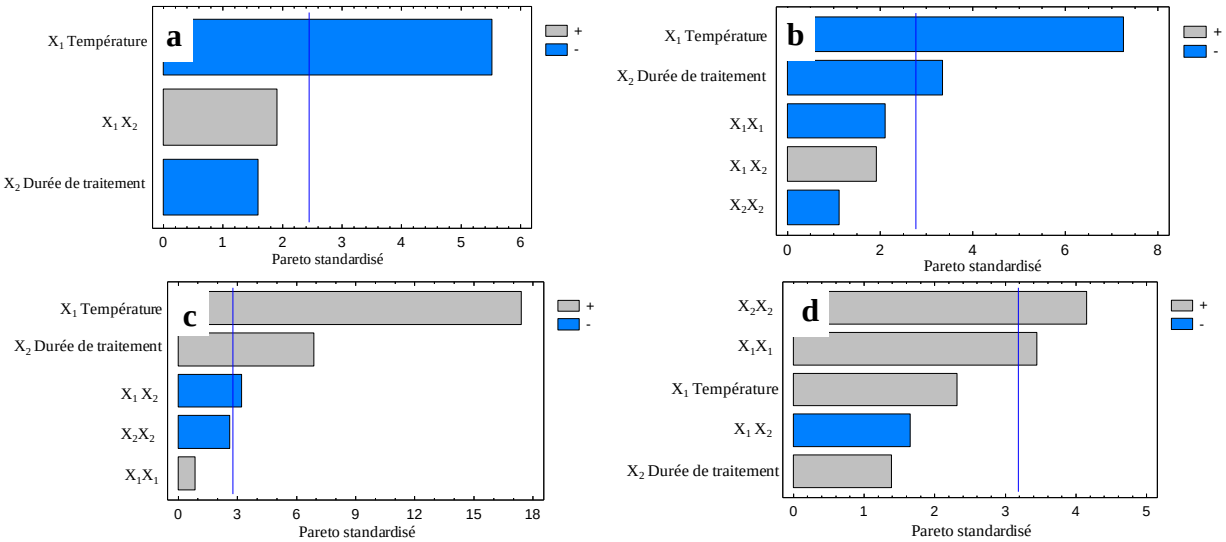


Figure II-19: Coefficients normalisés de Doehlert pour **(a)** le taux d'humidité, **(b)** la MV, **(c)** le CF, et **(d)** le taux de taux de cendres des hydro-chars

- Modèle de taux d'humidité

La figure II-19a montre qu'un seul paramètre est significatif: X_1 (la température). Le R^2 ajusté atteint le maximum avec 3 paramètres. L'équation de modèle ajusté est:

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = 2{,}8 - 1{,}0X_1 - 0{,}3X_2 + 0{,}7X_1X_2$$

Le R^2 est égal à 85,9% et le R^2 ajusté à 78,9%. **Le tracé de surfaces de réponse du modèle de taux d'humidité des hydro-chars (figure II-20a) montre que ses valeurs sont comprises entre 1,5% et 5,0%. Elles sont inférieures aux limites exigées par la norme NF Biocombustibles Solides.** Les résultats montrent que la région du domaine maximal de taux d'humidité est située à un niveau –1 pour T (180°C) et –0,866 pour t (0 min) **car les réactions HTC ont un effet faible sur la structure de la biomasse aux conditions faibles de procédé HTC**.

- Modèle de la MV

Pour la MV, la figure II-19b montre que les 2 paramètres significatifs sont: X_1 (la température) et X_2 (la durée de traitement). Le R^2 ajusté atteint le maximum avec 5 coefficients et diminue ensuite, par conséquent. Le modèle ajusté est:

$$\text{MV (\%)} = 64{,}1 - 4{,}7X_1 - 2{,}1X_2 - 2{,}0X_1^2 + 2{,}5X_1X_2 - 1{,}1X_2^2$$

Le R^2 est égal à 94,8% et le R^2 ajusté à 88,3% avec une étendue de valeurs de MV comprise entre 55% et 70% (figure II-20b). **Les résultats du modèle nous permettent de définir la zone de production de l'hydro-char contenant moins de MV que la biomasse initiale. En effet, l'hydro-char produit à un niveau compris entre –1 (180°C) et –0,4 (201°C) pour T et entre –0,866 (0 min) et –0,2 (23 min) pour t, contient plus de MV que les GOS-B bruts (67,5-70% *vs.* 66,7%). Ce phénomène peut être expliqué par la formation des composés volatiles au sein de la structure de l'hydro-char dans cette zone de traitement.**

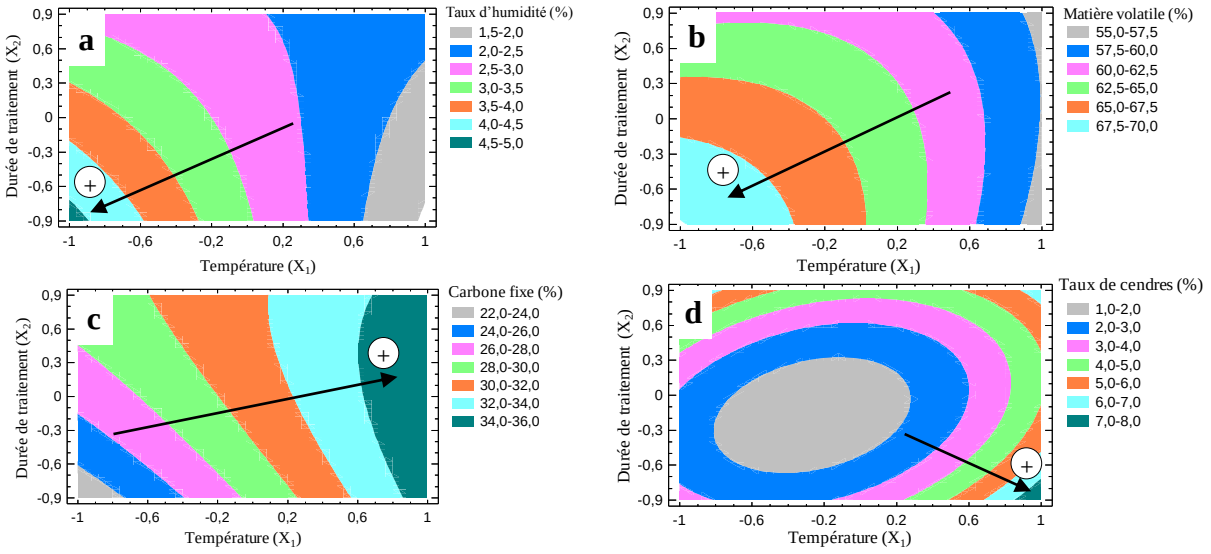


Figure II-20: Tracé de contour 2D montrant l'effet de la température (X_1) et la durée de traitement (X_2) sur **(a)** le taux d'humidité, **(b)** la MV, **(c)** le CF et **(d)** le taux de cendres des hydro-chars

- Modèle du CF

La figure II-19c montre que 3 coefficients sont significatifs: X_1 (la température), X_2 (la durée de traitement) et X_1X_2 (interaction température et durée de traitement). Pour le CF, le R^2 ajusté atteint son maximum avec 5 coefficients comme suit:

$$CF\ (\%) = 30{,}9 + 4{,}7X_1 + 1{,}8X_2 + 0{,}3X_1^2 - 1{,}7X_1X_2 - 1{,}0X_2^2$$

Les paramètres influents sont déterminés par itération successive. Dans ce cas, le R^2 est égal à 98,9% et le R^2 ajusté à 97,6% montrant que seulement 2,4% n'est pas décrit par le modèle. La figure II-20c montre que l'hydro-char avec une fraction élevé en CF est produit à hautes températures à des niveaux compris entre 0,6 (236°C) et 1 (250°C) pour T et entre −1 (0 min) et 1 (60 min) pour t. **Les résultats du modèle montrent que la teneur de l'hydro-char en CF est comprise entre 22% et 36% et supérieure à celle de la biomasse brute (16,1%) sur le tout le domaine expérimental de T et t pour l'élaboration de l'hydro-char.**

- Modèle de taux de cendres

Les résultats reportés dans la figure II-19d montrent que 2 coefficients sont significatifs: X_2^2 (carré de la durée de traitement) et X_1^2 (carré de la température). Pour le taux de cendres, le R^2 ajusté atteint le maximum avec 5 coefficients. Le modèle ajusté est:

$$\text{Taux de cendres}\ (\%) = 1{,}5 + 1{,}0X_1 + 0{,}6X_2 + 2{,}4X_1^2 - 1{,}4X_1X_2 + 2{,}9X_2^2$$

Le R^2 est égal à 92,0% et le R^2 ajusté à 78,6%. L'étendue des valeurs de taux de cendres est comprise entre 1% et 8% (figure II-20d). **Les résultats du modèle montrent bien que la valeur optimale c.-à-d. faible teneur de l'hydro-char en cendres, est bien dans le centre du domaine d'étude entre –0,8 (187°C) et 0,3 (225,5°C) et –0,7 (6 min) et 0,3 (40 min). Par contre, à un niveau 1 pour T (250°C) et –0,866 pour t (0 min), l'hydro-char est riche en matière minérale ce qui est non-souhaitable pour sa valorisation énergétique.**

La modélisation de l'effet de T et t sur le taux de cendres de l'hydro-char a montré que l'HTC déminéralise la biomasse au cours de traitement HTC. En effet, la matière minérale contenant dans la biomasse est transférée dans le la phase liquide. Le taux d'élimination de cendres peut être est estimé avec l'équation (7).

$$\text{Taux élimination cendres}\ (\%) = 100 - \frac{\text{Taux cendres}_{\text{Hydro-char}}(\%)}{\text{Taux cendres}_{\text{GOS}}(\%)} \times \text{Rendement massique}_{\text{hydro-char}} \quad (7)$$

Le graphique des effets de X_1 et X_2 sur le taux d'élimination de cendres est présenté dans la figure II-21a. Les résultats montrent que X_1 et X_2 ont un effet parabolique. Le R^2 ajusté atteint un maximum (75,3%) avec 5 coefficients suivant l'équation suivante:

$$\text{Taux d'élimination des cendres (\%)} = 87{,}5 - 4{,}5X_1 - 3{,}1X_2 - 18{,}4X_1^2 + 11{,}8X_1X_2 - 24{,}7X_2^2$$

Dans la région optimale de taux de cendres, les résultats montrent que 39% à 89% de la matière minérale contenue dans la biomasse est éliminée et transférée dans la phase liquide au cours de traitement HTC (figure II-21b). Ce phénomène a un impact direct sur la nature du liquide HTC. Grâce à l'approche des plans d'expériences, nous montrons dans le chapitre III que la conductivité électrique du liquide HTC dépend du taux d'élimination des cendres contenant dans la phase solide.

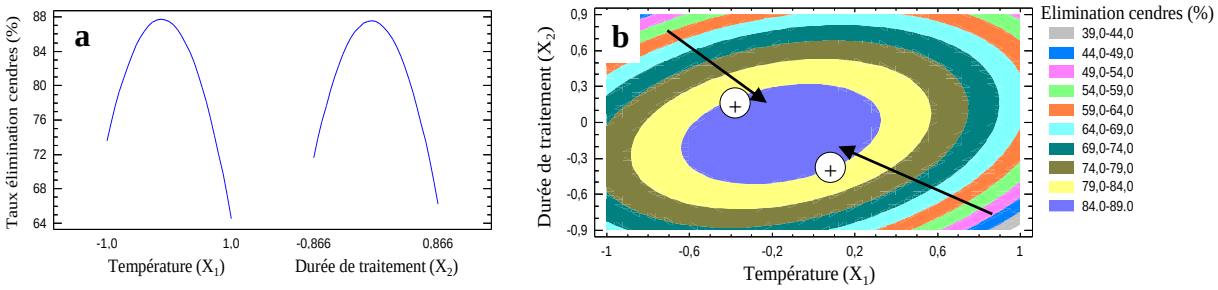


Figure II-21: (a) Graphique des effets globaux et **(b)** tracé de contour 2D de réponse pour le taux d'élimination des cendres

II.7.2.2) Analyse élémentaire de l'hydro-char

Le tableau II-9 montre les résultats du plan de DoE pour l'analyse élémentaire et la mesure de PCS des hydro-chars. Les résultats montrent qu'en fonction des conditions opératoires, la conversion HTC de la biomasse est capable d'augmenter de 12% à 34% la teneur des hydro-chars en carbone par rapport aux GOS-B. En revanche, les GOS-B bruts contiennent plus d'oxygène (44,4% *vs.* 29-37%) que les hydro-chars. Le pourcentage d'hydrogène (~5,6%) et du soufre (~1,0%) reste similaire alors que la fraction en azote est comparable (1,7-2,1% et 2,3% respectivement pour les hydro-chars et les GOS-B). Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la section II.3.2.2 sur l'étude de l'effet de traitement HTC sur l'analyse élémentaire des GOS-A et des hydro-chars.

Les résultats de l'analyse élémentaire des hydro-chars et des GOS-B montrent que la variation de la température et de la durée de traitement HTC a un effet faible sur leur teneur en hydrogène, azote et en soufre. C'est pourquoi seul l'optimisation des facteurs et la

modélisation de la teneur des hydro-chars en carbone et oxygène sont présentées dans la suite de cette section.

Tableau II-9: Matrice expérimentale du plan de Doehlert des résultats de l'effet de la température et de la durée de traitement (ratio GOS-B/eau de 1/3) sur l'analyse élémentaire et le PCS des hydro-chars

Essai	X_1 (°C)	X_2 (min)	Analyse élémentaire					PCS (MJ/kg)
			C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)	
1	215 (0)	30 (0)	58,8±0,1	5,7±0,1	1,7±0,1	32,8±0,2	0,9±0,1	23,4
2	180 (–1)	30 (0)	53,7±0,4	5,8±0,1	2,3±0,1	37,2±0,4	1,0±0,1	21,1
3	250 (1)	30 (0)	62,7±0,5	5,6±0,1	1,7±0,1	29,1±0,5	0,9±0,1	25,6
4	197 (–0,5)	0 (–0,866)	52,6±1,2	5,9±0,1	2,1±0,3	38,5±1,6	1,0±0,1	22,7
5	232 (0,5)	60 (+0,866)	59,5±1,3	5,4±0,4	1,9±0,1	31,1±1,5	1,0±0,1	23,8
6	197 (–0,5)	60 (+0,866)	58,0±0,1	5,5±0,1	1,9±0,1	33,6±0,1	0,9±0,1	22,4
7	232 (0,5)	0 (–0,866)	57,2±1,4	5,5±0,2	1,9±0,1	34,4±1,4	1,0±0,1	23,4
1-2	215 (0)	30 (0)	58,8±0,1	5,6±0,1	1,8±0,1	32,9±0,1	0,9±0,1	23,8
1-3	215 (0)	30 (0)	56,7±0,1	5,4±0,1	1,7±0,1	35,3±0,1	1,0±0,1	23,5
1-4	215 (0)	30 (0)	59,9±0,7	5,6±0,1	1,9±0,1	33,4±0,1	1,0±0,1	23,2
Moyenne			57,8	5,6	1,9	34,2	1,0	23,3
Écart-type			1,3	0,1	0,1	1,3	0,05	0,2
Coefficient de variation (%)			2	2	5	4	6	1
GOS-B bruts			46,8±0,3	5,4±0,1	2,3±0,2	44,4±0,4	1,0±0,1	20,3

II.7.2.2.1) Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2)

La figure II-22a montre que X_1 et X_2 ont un effet positif sur la teneur des hydro-chars en carbone mais négatif sur leur teneur en oxygène (figure II-22b). **Le graphique des effets globaux montre que T a l'effet le plus marquant sur la teneur des hydro-chars en carbone et oxygène. Ce résultat montre que la désoxygénation de la biomasse, et par conséquent, son degré de carbonisation au cours de procédé HTC sont dominées par le paramètre de température.**

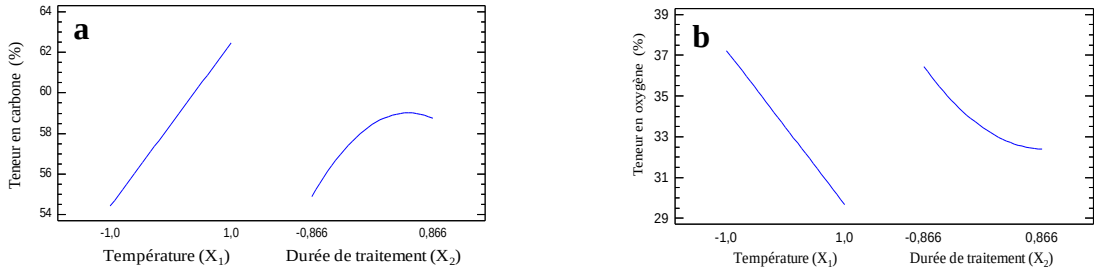


Figure II-22: Graphique des effets globaux pour la teneur des hydro-chars en **(a)** carbone, et en **(b)** oxygèn

II.7.2.2.2) Modélisation de l'analyse immédiate de l'hydro-char

L'influence des coefficients du modèle est montrée sur le diagramme de Pareto (figure II-23).

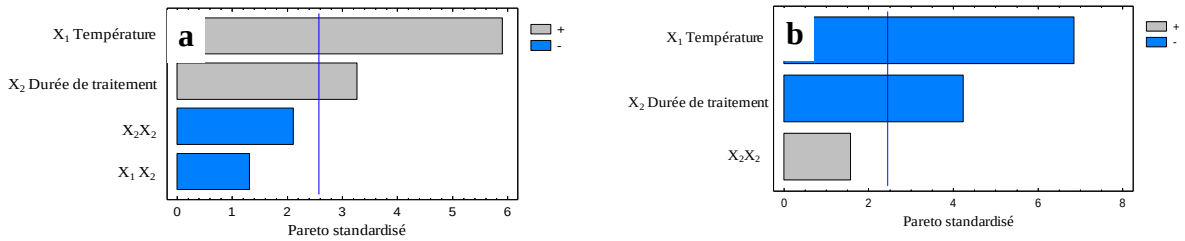


Figure II-23: Coefficients normalisés de Doehlert pour la teneur des hydro-chars en **(a)** carbone, et en **(b)** oxygène

- Modèle de la teneur en carbone

La figure II-23a montre que les 2 paramètres significatifs sont: X_1 (la température) et X_2 (la durée de traitement). Pour la teneur des hydro-chars en carbone, le R^2 ajusté atteint son maximum avec 4 coefficients et diminue ensuite. Le modèle ajusté est:

$$\text{Teneur en carbone (\%)} = 58{,}4 + 4{,}0X_1 + 2{,}2X_2 - 1{,}8X_1X_2 - 2{,}1X_2^2$$

Le R^2 est égal à 91,2% et le R^2 ajusté à 84,1%. Les valeurs de la teneur des hydro-chars en carbone sont comprises entre 49% et 63% (figure II-24a). Les résultats montrent que l'hydro-char avec une teneur élevée en carbone est obtenu à des niveaux compris entre 0,7 (239,5°C) et 1 (250°C) pour T et entre –0,6 (9 min) et 0,8 (58 min) pour t.

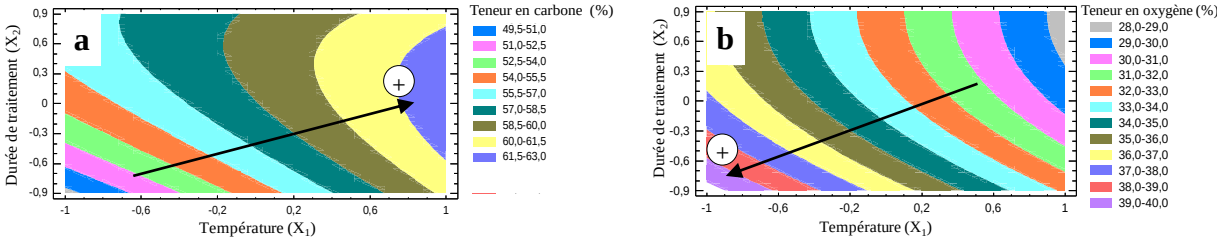


Figure II-24: Tracé de contour 2D montrant l'effet de la température (X_1) et la durée de traitement (X_2) sur la teneur des hydro-chars en **(a)** carbone, et en **(b)** oxygène

Les données sur la teneur de l'hydro-char en carbone permettent la détermination de taux de rétention du carbone des GOS-B bruts dans l'hydro-char à l'aide de l'équation 8.

$$\text{Taux rétention carbone (\%)} = \frac{\text{Carbone (\%)}_{\text{Hydro-char}} \times \text{masse}_{\text{hydro-char sec}}}{\text{Carbone (\%)}_{\text{GOS}} \times \text{masse}_{\text{GOS secs}}} \qquad (8)$$

La figure II-25a montre que X_1 et X_2 ont un effet négatif sur le taux de rétention du carbone dans l'hydro-char. Le diagramme de Pareto (figure II-25b) montre que 2 coefficients sont significatifs: X_1 (la température) et X_2 (la durée de traitement) correspondant à l'équation suivante:

$$\text{Taux rétention carbone dans l'hydro-char (\%)} = 92{,}0 - 4{,}8X_1 - 2{,}6X_2$$

Pour rappel, les modèles de l'approche des plans d'expériences dans cette étude sont des indicateurs d'évolution des réponses et ne sont pas prédictifs de leurs valeurs avec la variation des facteurs étudiés. La qualité descriptive du modèle est donnée avec un R^2 de 79,2% et un R^2 ajusté de 73,3% avec une étendue de valeurs comprise entre 84% et 98% (figure II-25c). **Grâce aux résultats du modèle, nous définissons la région de la perte minimale du carbone située entre −0,8 (187°C) et −0,4 (201°C) et entre −0,4 (16 min) et 0,1 (33 min). Dans cette région, l'HTC est capable de retenir dans l'hydro-char 96% à 98% du carbone de la biomasse brute.**

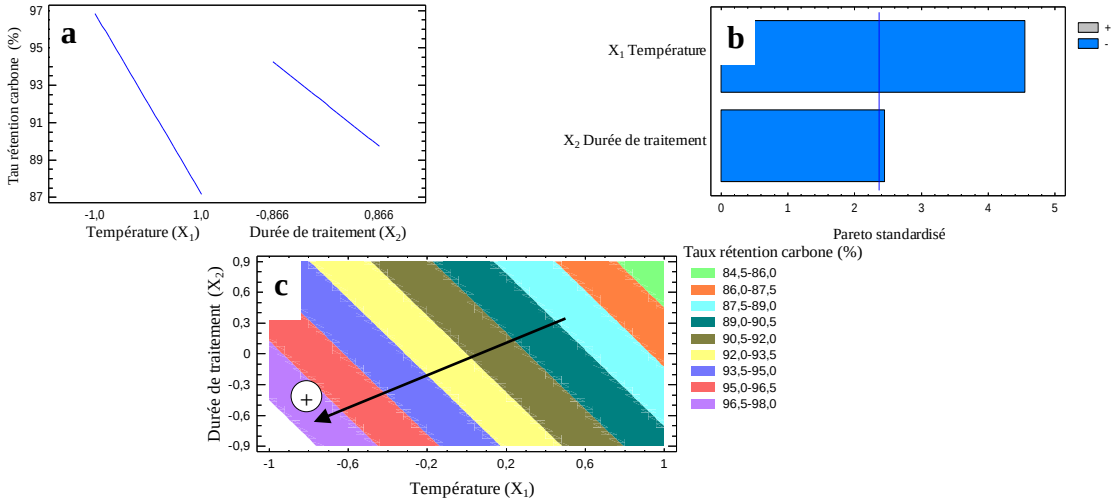


Figure II-25: (a) Graphique des effets globaux, **(b)** tracé de contour 2D de réponse, et **(c)** coefficients normalisés de Doehlert pour le taux de rétention du carbone dans l'hydro-char

- Modèle de la teneur en oxygène

La figure II-23b de diagramme de Pareto montre que 2 paramètres sont significatifs: X_1 (la température) et X_2 (durée de traitement). Pour le pourcentage des hydro-chars en oxygène, le R^2 ajusté atteint un maximum avec 3 coefficients. L'équation de modèle ajusté est:

$$\text{Teneur en oxygène (\%)} = 33{,}4 - 3{,}8X_1 - 2{,}3X_2 + 1{,}3X_2^2$$

La valeur du coefficient de détermination R^2 est de 91,8% et 87,7% pour R^2 ajusté avec une étendue de valeurs entre 28% et 40% (figure II-24b). Les résultats montrent que le

traitement des GOS-B à un niveau −1 pour T (180°C) et −0,866 pour t (0 min) génère un hydro-char avec une teneur élevée en oxygène. **Cette tendance est similaire à celle de la MV de l'hydro-char. Ces résultats montrent que la composition élémentaire de la biomasse est liée à la teneur et à la libération de la MV de la phase solide au cours du procédé HTC.**

Pour mieux visualiser la relation entre la teneur des hydro-chars en carbone avec leur fraction en oxygène, les contours de réponse 2D du carbone et d'oxygène de l'hydro-char sont superposés dans la figure II-26. Les résultats montrent que la teneur des hydro-chars en carbone augmente au profit de sa teneur en oxygène avec l'augmentation de la température et de la durée de traitement. Ces résultats montrent que l'élimination d'oxygène de la biomasse a augmenté la proportion du carbone au sein de la matrice solide au cours de procédé HTC. Cette élimination de l'oxygène s'effectue sous formes d'H_2O et de CO_2 *via* respectivement des réactions de déshydratation et de décarboxylation.

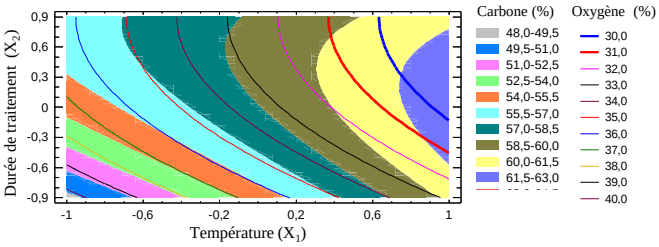


Figure II-26: Tracé 2D de contour de réponse de la teneur des hydro-chars en carbone superposé avec leur teneur en oxygène

À partir des résultats de l'analyse élémentaire, les rapports atomiques H/C et O/C des GOS-B et des hydro-chars ont été calculés. Les résultats sont tracés sur le diagramme de Van-Krevelen pour illustrer le procédé HTC sont présentés dans la section suivante.

II.7.2.3) Rapports atomiques O/C et H/C de l'hydro-char

Le diagramme de Van-Krevelen (figure II-27) montre que le traitement HTC a diminué les rapports atomiques O/C et H/C des GOS-B améliorant leur qualité énergétique. Les résultats montrent que l'évolution des rapports O/C et H/C des hydro-chars HC-180°C-30 min et HC-197°C-0 min s'effectuait *via* des réactions de décarboxylation. En revanche, l'augmentation de la température et de la durée de traitement a favorisé les réactions de déshydratation produisant des hydro-chars similaires à la tourbe en termes de rapports atomiques O/C et H/C.

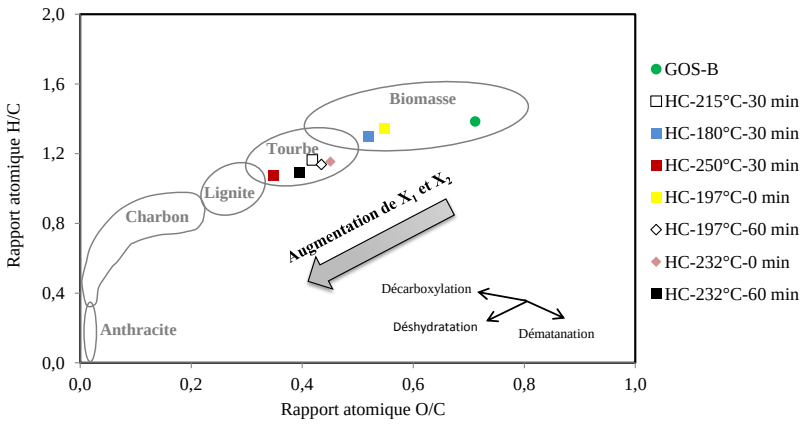


Figure II-27: Diagramme de Van-Krevelen

II.7.2.4) Pouvoir calorifique des hydro-chars

Les résultats du plan de DoE pour le PCS sont présentés dans le tableau II-9. Les résultats montrent que le traitement HTC a augmenté de 3% à 26% le PCS des hydro-chars par rapport aux GOS-B bruts. Leurs valeurs sont comprises entre 21,1-25,6 $MJ.kg^{-1}$ permettant aux hydro-chars d'être un alternatif prometteur de combustibles solides fossiles en termes de PCS.

Le graphique des effets globaux (figure II-28) montre que l'effet de X_1 est positif et plus significatif sur le PCS des hydro-chars que l'effet de X_2. **En effet, la figure II-14 montre que le PCS des hydro-chars dépend de leur teneur en carbone dont les valeurs sont fortement dominées par la variation du niveau de température (figure II-22a).**

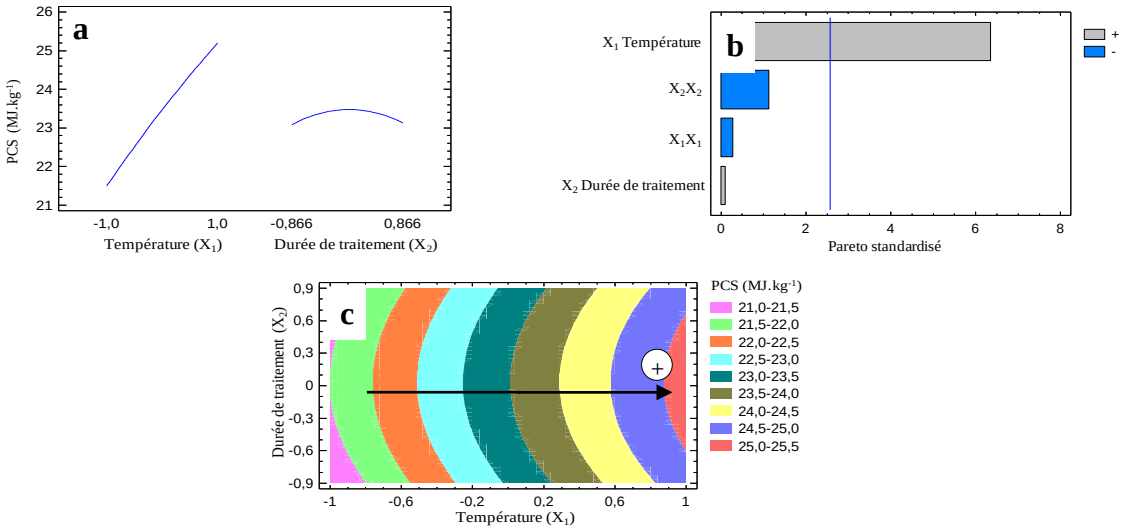


Figure II-28: (a) Graphique des effets globaux, **(b)** coefficients normalisés de Doehlert et **(c)** tracé de contour 2D de réponse pour le PCS des hydro-chars

La figure II-28b montre qu'un seul paramètre est significatif: X_1 (la température). Le R^2 ajusté atteint un maximum avec 4 coefficients et diminue ensuite. Le modèle ajusté est:

$$PCS\ (MJ.kg^{-1}) = 23,5 + 1,8X_1 + 0,03X_2 - 0,1\ X_1^2 - 0,5X_2^2$$

Le R^2 est égal à 89,3% et le R^2 ajusté à 80,7%. L'étendue des valeurs de PCS est comprise entre 21,0 à 25,5 $MJ.kg^{-1}$ (figure II-28c). Ces valeurs sont supérieures à celles du PCS des de la biomasse brute. Dans ce cas, le rapport de densification énergétique (RE) est supérieure à 1 et compris entre 1,03 et 1,26. La région du domaine maximal du PCS est située à un niveau 1 pour T (250°C) comme observé pour la teneur des hydro-chars en carbone.

La superposition des surfaces de réponses des résultats du plan du PCS de l'hydro-char avec sa teneur en carbone est présentée dans la figure II-29. **Les résultats montrent que le PCS augmente avec l'augmentation de la teneur de l'hydro-char en carbone. Comme le montre la figure II-27 de Van-Krevelen, une fraction élevée du combustible en carbone tend à améliorer sa qualité énergétique. En effet, la chaleur libérée lors de la combustion d'un combustible est issue de l'oxydation du carbone contenant dans sa structure.**

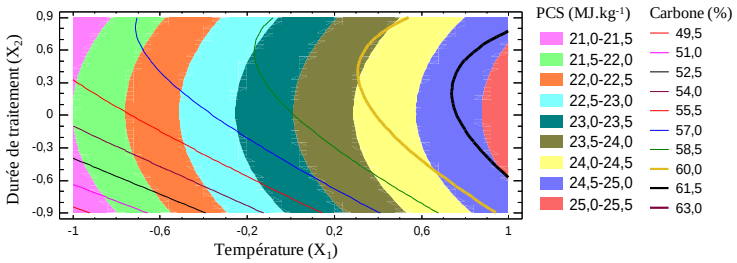


Figure II-29: Tracé 2D de contour de réponses de teneur en carbone et du PCS de l'hydro-char

La modification des caractéristiques de la biomasse et des hydro-chars a un effet direct sur leur stabilité thermique. L'effet de la température et de la durée de traitement sur le comportement thermique des hydro-chars est présenté dans la section suivante.

II.7.2.5) Comportement thermique des hydro-chars

Le tableau II-10 récapitule les informations, collectées à partir des courbes TG et DTG de l'analyse thermogravimétrique, sur le comportement thermique des GOS-B et des hydro-chars. Les analyses ont été effectuées sous atmosphère inerte (azote) avec une rampe de 10°C.min^{-1} de température ambiante à 900°C. Les résultats reportés dans le tableau II-10 montrent que les hydro-chars sont plus stables thermiquement que les GOS-B bruts. À 460°C, la perte de masse des hydro-chars est comprise entre 46% et 54% alors que les GOS-B perdaient 57% de leur masse initiale. Ce phénomène est expliqué par la formation d'un solide plus carboné que les GOS-B au cours du procédé HTC.

Tableau II-10: Comportement thermique des hydro-chars et de la biomasse brute

	Perte de masse à 460°C	Vitesse maximale de perte de masse	Résidu solide (%)
GOS-B bruts	57%	-5,5%/min à 335°C	32
HC-180°C-30 min	61%	-7%/min à 340°C	30
HC-215°C-30 min	53%	-5,4%/min à 350°C	36
HC-250°C-30 min	46%	-3,5%/min à 350°C	38
HC-197°C-0 min	61%	-6,8%/min à 338°C	32
HC-197°C-60 min	54%	-5,5%/min à 340°C	38
HC-232°C-0 min	54%	-5%/min à 340°C	38
HC-232°C-60 min	51%	-4,5%/min à 335°C	40

Le char collecté à la fin de la pyrolyse est constitué du CF et des cendres. Sa masse est entre de 30% et 40% pour les hydro-chars et 32% pour les GOS-B. L'augmentation du résidu solide est due essentiellement à l'augmentation de la teneur des hydro-chars en CF par rapport aux GOS-B. Les pics de la vitesse maximale de perte de masse sont décalés de 335°C pour les GOS-B à 338-350°C pour les hydro-chars. Ces résultats sont en accord avec ceux de la section II.3.2.4 sur le comportement thermique des hydro-chars et des GOS-A. La comparaison des résultats reportés dans le tableau II-10 montre que la température est un effet plus influent que la durée de traitement sur le comportement thermique des hydro-chars.

II.7.3. Optimisation et modélisation de la distribution des produits HTC

L'évaluation de la distribution des produits HTC a été réalisée sur le rendement massique de l'hydro-char, d'huile HTC et du gaz issus de l'HTC des GOS-B dans le réacteur agité de 300 ml. La méthode de calcul du rendement massique des produits HTC est détaillée dans la section II.3.1. Le tableau II-11 présente les résultats de plan de DoE.

Tableau II-11: Matrice expérimentale du plan de Doehlert des résultats de l'effet de la température et de la durée de traitement (ratio GOS-B/eau de 1/3) sur la distribution des produits HTC

Essai	X_1 (°C)	X_2 (min)	Hydro-char (%)	Gaz (%)	Huile HTC (%)
1-1	215 (0)	30 (0)	73,8	6,5	19,7
2	180 (–1)	30 (0)	83,3	1,0	15,7
3	250 (1)	30 (0)	65,9	10,5	23,6
4	197 (–0,5)	0 (–0,866)	85,9	0,1	14,0
5	232 (0,5)	60 (+0,866)	67,6	9,8	22,6
6	197 (–0,5)	60 (+0,866)	75,4	5,5	19,1
7	232 (0,5)	0 (–0,866)	74,4	6,6	19,0
1-2	215 (0)	30 (0)	73,2	7,3	19,5
1-3	215 (0)	30 (0)	73,7	7,4	18,9
1-4	30 (0)	30 (0)	73,9	6,9	19,1
Moyenne			74,7	6,1	19,2
Écart-type			0,3	0,4	0,4
Coefficient de variation (%)			0,4	6,7	1,9

II.7.3.1) Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2)

Le graphique des effets globaux de X_1 et de X_2 sur la distribution des produits issus de l'HTC des GOS-B est présenté dans la figure II-30. Pour tous les cas, la température est le paramètre le plus influent sur la distribution des produits issus de l'HTC. **La tendance des résultats du modèle expliquent que la décomposition de la biomasse en phases solide, liquide et gazeuse dépend de la température.** Ce constat est en accord avec les résultats de caractérisation des hydro-chars.

La figure II-30a montre que l'effet de X_1 et X_2 est négatif sur le rendement massique en hydro-char. Par contre comme décrit dans la littérature, l'augmentation de X_1 et X_2 a un effet positif sur la production d'huile HTC et du gaz (figures II-30b, c). **Ces résultats montrent que la phase gazeuse et l'huile HTC sont produites au profit de la phase solide avec l'augmentation des paramètres opératoires du procédé HTC.**

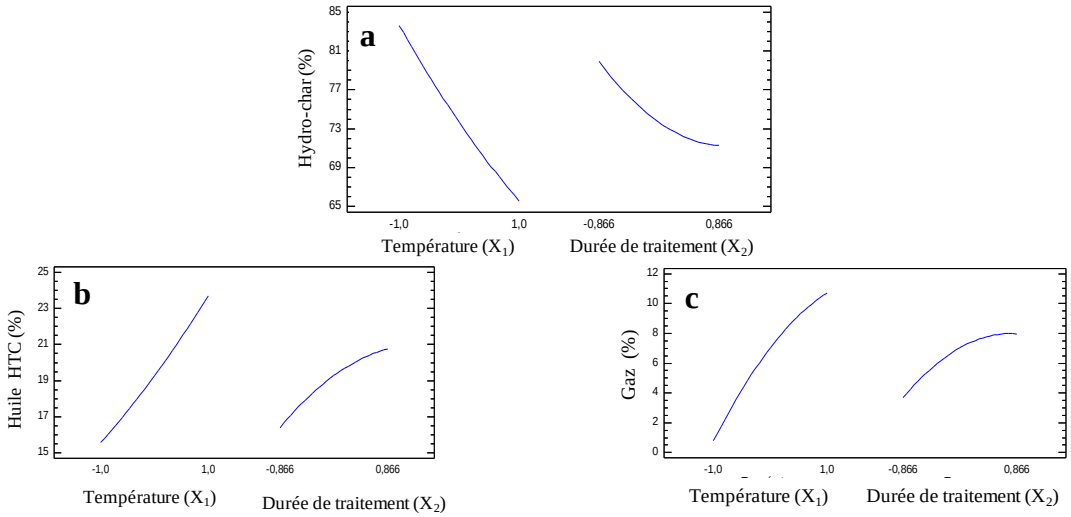


Figure II-30: Graphique des effets globaux sur le rendement massique en **(a)** hydro-char **(b)** en huile HTC, et **(c)** en gaz

II.7.3.2) Modélisation de la distribution des produits issus de l'HTC

L'influence des coefficients du modèle est montrée dans la figure II-31.

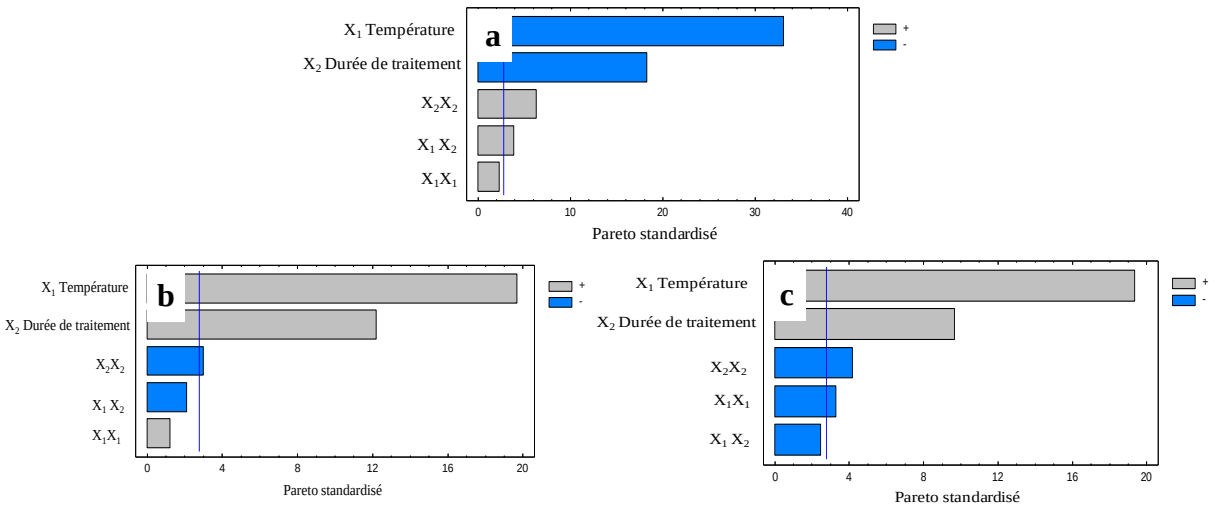


Figure II-31: Coefficients normalisés de Doehlert pour le rendement massique en **(a)** hydro-char, **(b)** huile HTC et en **(c)** gaz

- Modèle rendement de l'hydro-char

Les résultats montrent que 4 coefficients sont significatifs: X_1 (la température), X_2 (la durée de traitement), X_2^2 (carré de la durée de traitement) et X_1X_2 (interaction température et durée de traitement). Pour le rendement massique en hydro-char, le R^2 ajusté atteint un maximum avec 5 coefficients et diminue ensuite. Le modèle ajusté est:

$$\text{Rendement hydro-char (\%)} = 73{,}6 - 9{,}0X_1 - 5{,}0X_2 + 0{,}9X_1^2 + 2{,}1X_1X_2 + 2{,}6X_2^2$$

Le R^2 est égal à 99,7% et le R^2 ajusté à 99,4% indiquant que seulement 0,6% de la variation n'est pas expliquée par le modèle. L'étendue des valeurs de rendement massique en hydro-char est comprise entre 64% et 94% (figure II-32a). Les résultats montrent que la production de l'hydro-char est maximale à un niveau −1 pour T (180°C) et −0,866 pour t (0 min).

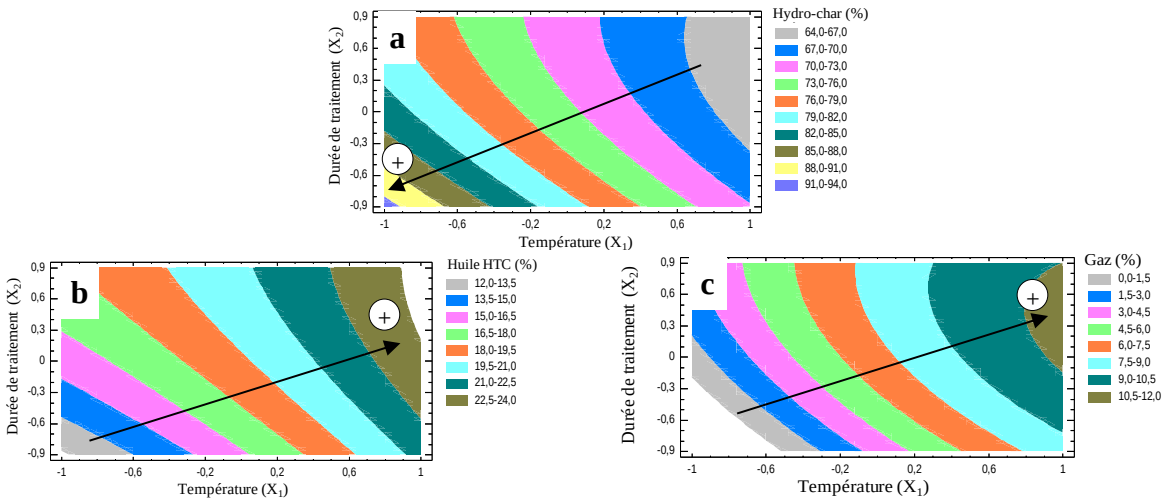


Figure II-32: Tracé de contour 2D montrant l'effet de la température (X_1) et la durée de traitement (X_2) sur le rendement **(a)** en hydro-char, **(b)** en huile HTC, et **(c)** en gaz

Afin de mieux comprendre l'effet des facteurs choisis (T, t) sur le rendement massique en hydro-char, nous avons superposé ces zones de réponse avec celles de l'indice de MV et de teneur en oxygène de l'hydro-char (figures II-33a, b). Les résultats montrent que la production de l'hydro-char diminue avec la diminution de sa teneur en MV et en oxygène. Ces résultats montrent que la perte de masse de l'hydro-char est due à la libération de la MV et à l'élimination de l'oxygène sous forme de CO_2 et H_2O au cours du procédé HTC des GOS-B.

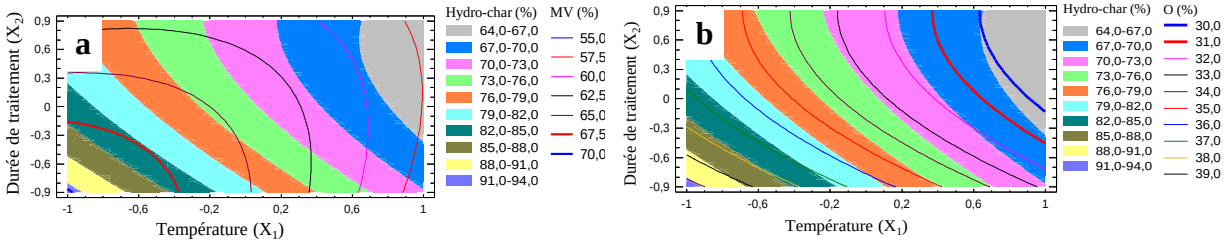


Figure II-33: Tracé 2D de contour de réponse du rendement en hydro-char superposé avec sa teneur en **(a)** MV et en **(b)** oxygène

- Modèle du rendement d'huile HTC

La figure II-31b montre que 3 coefficients sont significatifs: X_1 (la température), X_2 (la durée de traitement) et X_2^2 (carré de la durée de traitement). Pour le rendement en huile HTC, le R^2 ajusté atteint un maximum avec 5 coefficients et diminue ensuite. Le modèle ajusté est:

$$\text{Rendement huile HTC (\%)} = 19{,}4 + 4{,}0X_1 + 2{,}5X_2 + 0{,}3X_1^2 - 0{,}9X_1X_2 - 1{,}0X_2^2$$

Le R^2 est égal à 99,4% et le R^2 ajusté à 98,5%. Les valeurs de la production d'huile HTC sont comprises entre 12% et 24% (figure II-32b). La zone de la région maximale de production d'huile HTC est située à un niveau compris entre 0,5 (232°C) et 1 (250°C) pour T et entre –0,5 (13 min) et 0,866 (60 min) pour t.

- Modèle du rendement du gaz

La figure II-31c montre que 4 coefficients sont significatifs: X_1 (la température), X_2 (la durée de traitement), X_1^2 (carré de la température) et X_2^2 (carré de la durée de traitement). Pour le rendement en gaz, le R^2 ajusté atteint un maximum avec 5 coefficients correspondant à l'équation suivante:

$$\text{Rendement gaz (\%)} = 7{,}0 + 5{,}0X_1 + 2{,}5X_2 - 1{,}3X_1^2 - 1{,}3X_1X_2 - 1{,}6X_2^2$$

Le R^2 est égal à 99,2% et R^2 ajusté à 98,2%. L'étendue des valeurs de rendement massique en gaz HTC est comprise entre 1,5% et 12% (figure II-32c). Les résultats montrent que la production maximale en gaz est obtenue à un niveau compris entre 0,8 (243°C) et 1 (250°C) pour T et entre –0,2 (23 min) et 0,866 (60 min) pour t.

II.7.4. Optimisation et modélisation du rendement énergétique du procédé HTC

Grâce aux résultats du rendement massique et du PCS de l'hydro-char, nous avons modélisé les facteurs et optimisé le rendement énergétique (RE) du procédé HTC (tableau II-12). Le RE est un compromis entre le rendement massique en hydro-char (RM) et le rapport de densification énergétique (DE) (RE = RM × DE). Les résultats montrent que le RE des expériences HTC est compris entre 81% et 94% et que le traitement HTC des GOS-B à 197°C pendant 0 min avec un rapport massique GOS-B/eau fixé à 1/3 maximise le RE (94%).

Tableau II-12: Matrice expérimentale du plan de Doehlert des résultats de l'effet de la température et de la durée de traitement (ratio GOS-B/eau de 1/3) sur les performances du procédé HTC

Essai	X_1 (°C)	X_2 (min)	RM [a] (%)	DE [b] (%)	RE [c] (%)
1-1	215 (0)	30 (0)	73,8	1,2	88,6
2	180 (–1)	30 (0)	83,3	1,0	83,3
3	250 (1)	30 (0)	65,9	1,3	85,7
4	197 (–0,5)	0 (–0,866)	85,9	1,1	94,5
5	232 (0,5)	60 (+0,866)	67,6	1,2	81,1
6	197 (–0,5)	60 (+0,866)	75,4	1,1	82,9
7	232 (0,5)	0 (–0,866)	74,4	1,2	89,3
1-2	215 (0)	30 (0)	73,2	1,2	87,8
1-3	215 (0)	30 (0)	73,7	1,2	88,4
1-4	215 (0)	30 (0)	73,9	1,2	88,7
Moyenne			74,7	1,2	87,0
Écart-type			0,3	0,1	0,4
Coefficient de variation (%)			0,4	8,3	0,5

RM [a]: Rendement Massique en hydro-char; DE [b]: rapport de Densification Énergétique; RE [c] : Rendement Énergétique

II.7.4.1) Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2)

Le graphique des effets globaux (figure II-34a) montre que l'effet de X_1 est parabolique et l'effet de X_2 est négatif sur le RE. **En effet, l'effet de X_1 est négatif sur le RM et positif sur le PCS de l'hydro-char et le produit des deux réponses donne un effet parabolique de X_1 sur le RE. Par contre, l'effet faible de X_2 est le résultant de son effet négatif sur le RM et faible sur le PCS de l'hydro-char. Ces résultats expliquent l'effet marquant du rendement massique de l'hydro-char sur le rendement énergétique du procédé HTC.**

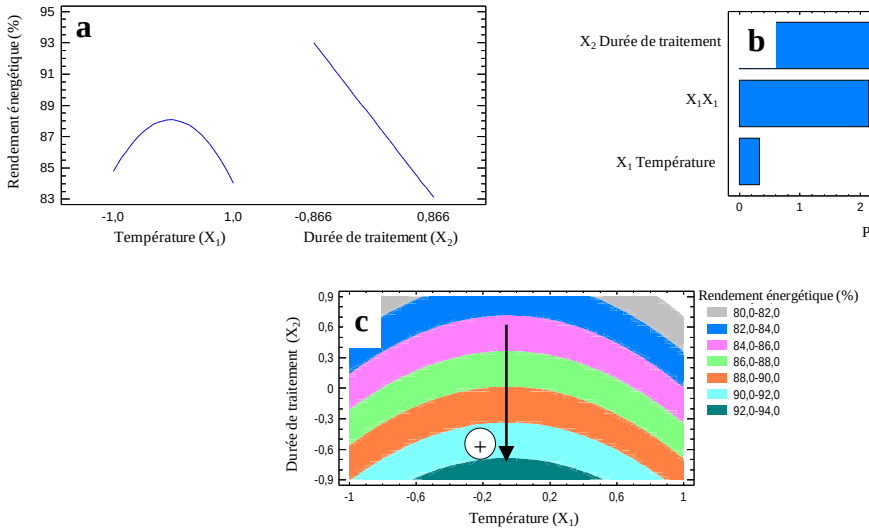


Figure II-34: (a) Graphique des effets globaux, **(b)** coefficients normalisés de Doehlert et **(c)** tracé de contour 2D de réponse pour le rendement énergétique

II.7.4.2) Modélisation du rendement énergétique du procédé HTC

La figure II-34b montre qu'un seul paramètre est significatif X_1 (la température). Le R^2 ajusté atteint un maximum avec 3 coefficients. Le modèle ajusté est:

$$\text{Rendement énergétique (\%)} = 88{,}1 - 0{,}4X_1 - 5{,}7X_2 - 3{,}7X_1^2$$

Le R^2 est égal à 86,3% et le R^2 ajusté à 78,1%. Le RE est compris entre 80% et 94% (figure II-34c) et ses valeurs maximales sont à niveau compris entre –0,866 (0 min) et –0,7 (6 min) pour t et entre –0,6 (194°C) et 0,5 (232°C) pour T. **Grâce aux résultats du plan nous montrons que des durées de traitement courtes tendent à augmenter le rendement énergétique du procédé HTC sur une large gamme de température. Ces informations sont importantes pour l'efficacité et la faisabilité du procédé HTC à l'échelle industrielle.**

Les résultats de caractérisation ont montré que globalement l'HTC a augmenté le PCS des GOS leur permettant d'être un alternatif prometteur de combustibles solides fossiles en termes de PCS. De plus, l'augmentation du PCS augmente l'énergie exploitable issue de la combustion directe des hydro-chars permettant au procédé HTC d'avoir un bilan énergétique positif (cf. chapitre IV). Afin d'améliorer notre compréhension de l'effet de l'HTC sur la qualité de combustion des hydro-chars, nous analysons leur comportement thermique de combustion dans la section suivante.

II.8. Comportement thermique de combustion des hydro-chars

Comme la plupart des travaux réalisés dans la littérature, l'étude de comportement thermique de combustion des hydro-chars s'effectue par analyse thermogravimétrique (ATG). Les analyses ont été réalisées sous atmosphère oxydant (azote+O_2) avec une rampe de 10°C.min^{-1} de la température ambiante à 830°C pour assurer la combustion totale des échantillons. L'appareil utilisé est un STA 449 F3 de la marque NETZSCH (figure A.2 de l'annexe). À partir des courbes d'analyses thermogravimétriques (TG) et de dérivé-thermogravimétriques (DTG) des matériaux, les pertes de masse et les vitesses de perte de masse sont déterminées. Elles permettent de déterminer les températures caractéristiques de combustion des échantillons qui sont:

La température d'ignition ($T_{ignition}$) représente la température de début de dévolatilisation où l'échantillon est susceptible de s'auto-enflammer (figure II-35). Pour la déterminer, on trace une ligne verticale passant par la valeur maximale de DTG. Elle croise la courbe TG au point 1 (figure II-35). Le point 2 représente le début de la dévolatisation de l'échantillon. Le point 3 est l'intersection entre la droite tangentielle au point 1 à la courbe TG et la droite horizontale passant par le point 2. L'intersection donne la valeur de la température $T_{ignition}$. La température correspondant à la vitesse maximale de perte de masse observée sur la courbe DTG, représente **la température maximale de combustion ($T_{maximale}$)**. La troisième température importante est **la température de combustion ($T_{combustion}$)**. Il s'agit de la température de stabilisation de la masse de l'échantillon (perte de masse < 1%.min^{-1}) (Peng et *al.*, 2016) en considérant que l'échantillon est complètement oxydé. Cette température est représentée par l'intersection entre la droite tangentielle et la droite horizontale pour une valeur qui correspond au taux de cendres.

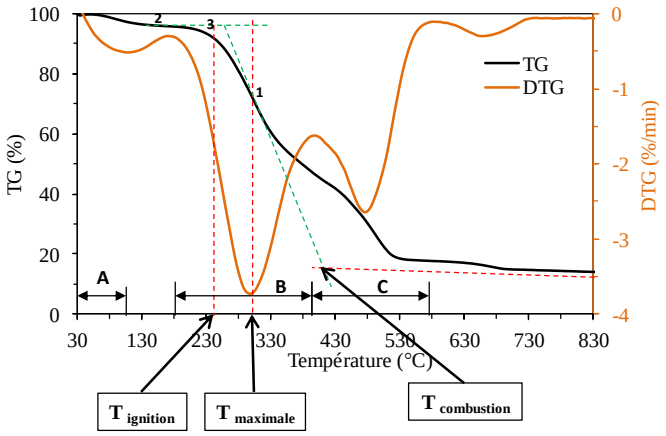


Figure II-35: Températures caractéristiques de la combustion

Le tableau II-13 montre l'effet de la température et de la durée de traitement sur ces températures caractéristiques de combustion des hydro-chars.

Tableau II-13: Matrice expérimentale du plan de Doehlert des résultats de l'effet de la température et de la durée de traitement (ratio GOS-B/eau = 1/3) sur les températures caractéristiques de combustion

Essai	X_1 (°C)	X_2 (min)	$T_{ignition}$ (°C)	$T_{maximale}$ (°C)	$T_{combustion}$ (°C)
1-1	215 (0)	30 (0)	277,1	419,1	489,4
2	180 (–1)	30 (0)	254,8	320,5	434,6
3	250 (1)	30 (0)	306,7	428,5	489,0
4	197 (–0,5)	0 (–0,866)	256,9	318,3	428,9
5	232 (0,5)	60 (+0,866)	284,6	405,2	477,7
6	197 (–0,5)	60 (+0,866)	273,0	404,9	463,2
7	232 (0,5)	0 (–0,866)	295,1	414,9	474,9
1-2	215 (0)	30 (0)	281,5	415,7	478,3
1-3	215 (0)	30 (0)	281,6	417,5	484,9
1-4	215 (0)	30 (0)	284,6	410,8	473,4
Moyenne			279,6	395,5	469,4
Écart-type			3,1	3,6	7,1
Coefficient de variation (%)			1	1	2
GOS-B bruts			240,6	298,2	448,7

Le traitement HTC a augmenté les températures caractéristiques de combustion des hydro-chars par rapport à celles des GOS-B bruts. La température $T_{ignition}$ a augmenté de 241°C pour les GOS-B à 255-307°C pour les hydro-chars. Cette augmentation est expliquée par la fraction plus faible des hydro-chars en MV comparé aux GOS-B. L'augmentation de la fraction des hydro-chars en CF a augmenté les $T_{maximale}$ et $T_{combustion}$ de 298°C et 449°C pour les GOS-B à respectivement 318-428°C et 473-489°C pour les hydro-chars. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature sur l'étude de comportement thermique de combustion des hydro-chars issus de l'HTC des différents types de biomasse lignocellulosique (Lin et *al.*, 2015; Pala et *al.*, 2014; Peng et *al.*, 2016).

La combustion s'effectue en trois principales étapes: **(A)** perte de masse à 105°C due à l'évaporation de l'eau d'humidité, **(B)** libération de la MV et son ignition, et **(C)** combustion du char et des composés d'un poids moléculaire élevé (figure II-35). Les pertes de masse à des températures supérieures à ~540°C sont attribuées à la décomposition de la matière inorganique contenant dans l'échantillons au cours de sa combustion (Haykırı-A, 2003; Pala et *al.*, 2014; Parshetti et *al.*, 2013a). La figure II-36 montre les courbes TG et DTG de combustion des GOS-B et des hydro-chars.

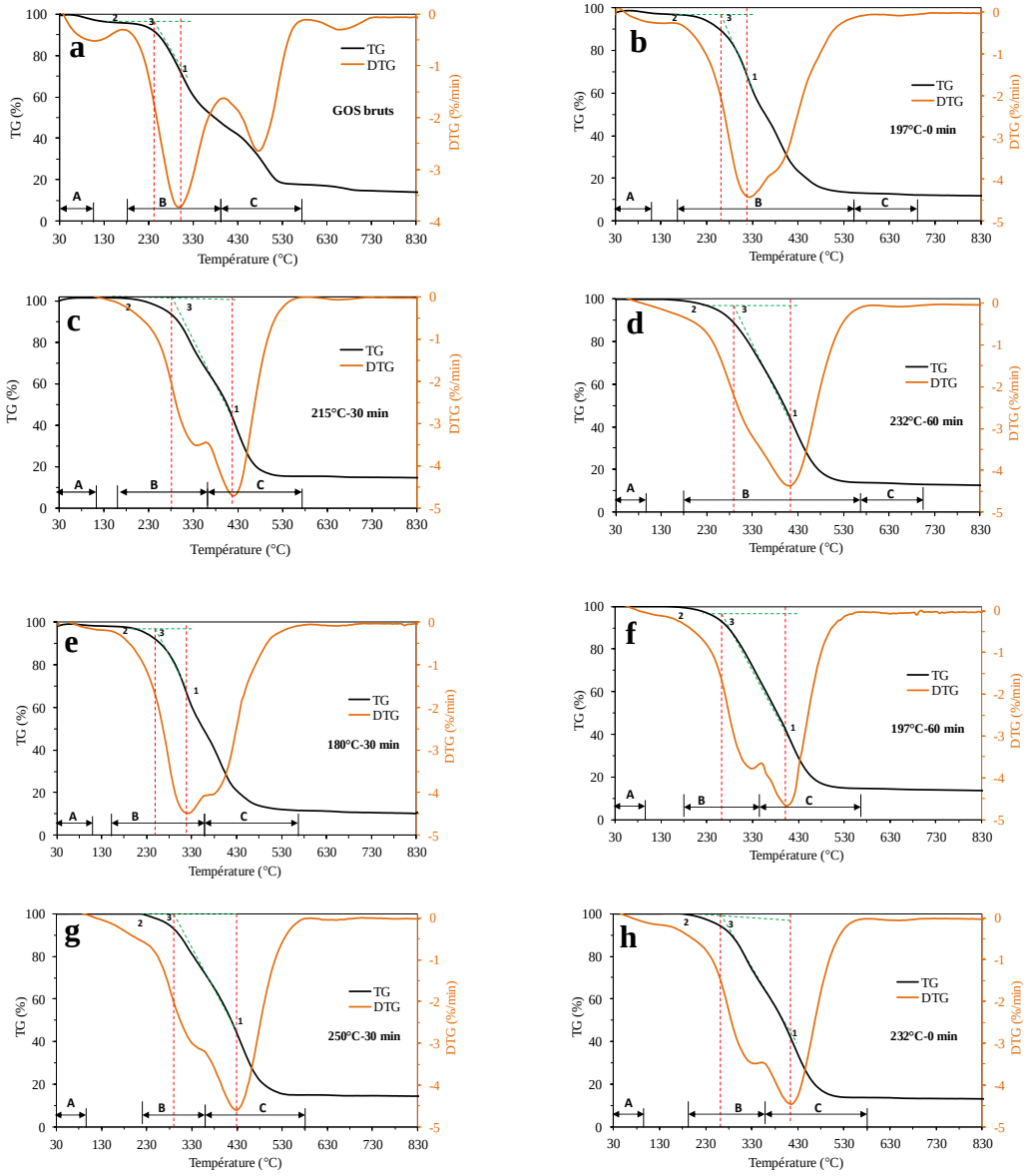


Figure II-36: Courbes TG et DTG de la combustion des GOS et des hydro-chars produits

La figure II-36 montre que la perte de masse de l'étape **(A)** a diminué après traitement HTC en raison de la diminution de taux d'humidité des hydro-chars par rapport aux GOS-B bruts (Lin et *al.*, 2015; Peng et *al.*, 2016). Pour les hydro-chars, on remarque que le pic de perte de mase de l'étape **(B)** est décalé à hautes températures alors que celui de l'étape **(C)** est déplacé à basses températures par rapport aux GOS-B. Pala et *al.* (2014) et Peng et *al.* (2016) ont rapporté que ce décalage est attribué à la teneur des hydro-chars plus faible en MV et plus riche en CF que la biomasse brute. Les courbes DTG des hydro-chars montrent une faible perte de masse à des températures supérieures à ~540°C car ils contiennent moins de cendres que les GOS. Les courbes DTG des hydro-chars 197°C-0 min et 232°C-60 min (figures II-36b, d) montrent que l'étape **(B)** s'est étendue par rapport à celle des GOS montrées dans la figure

II-36a. En effet, ces hydro-chars contiennent plus de MV que les GOS-B montrant la formation des composés volatiles au cours de traitement HTC. La libération et la combustion de ces composés explique l'amplification de l'étape **(B)** des hydro-chars par rapport aux GOS-B bruts (Lin et *al.*, 2015).

II.8.1. Optimisation et modélisation des températures caractéristiques de combustion des hydro-chars

La figure II-37a montre que la température (X_1) a un effet positif sur la $T_{ignition}$ alors que l'effet de la durée de traitement (X_2) est faible sur ses valeurs. Les températures $T_{maximale}$ et $T_{combustion}$ augmentent avec l'augmentation de X_1 et X_2 (figure II-37b, c).

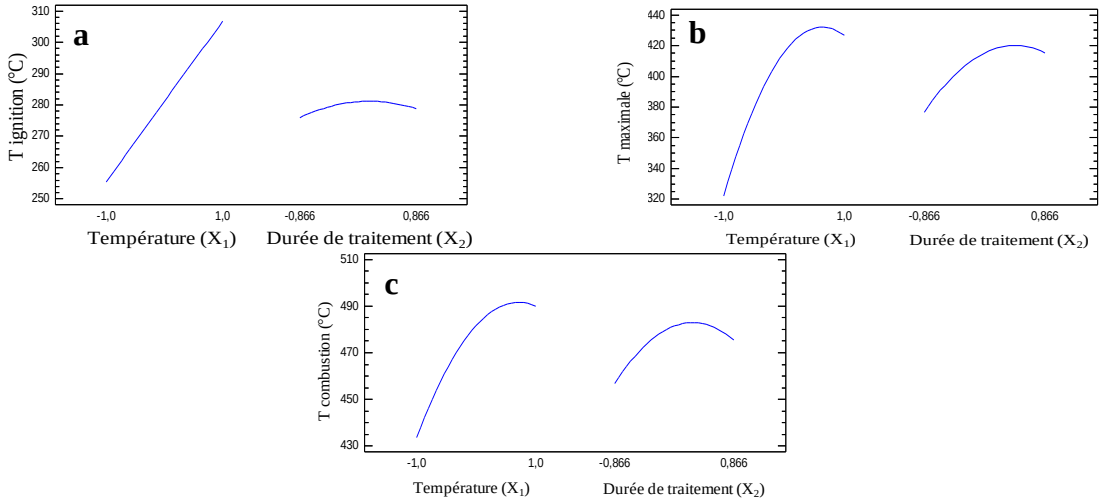


Figure II-37: Graphique des effets globaux pour **(a)** $T_{ignition}$, **(b)** $T_{maximale}$ et **(c)** $T_{combustion}$

II.8.1.1) Modélisation des températures caractéristiques de combustion des hydro-chars

La figure II-38 montre l'influence des coefficients du modèle.

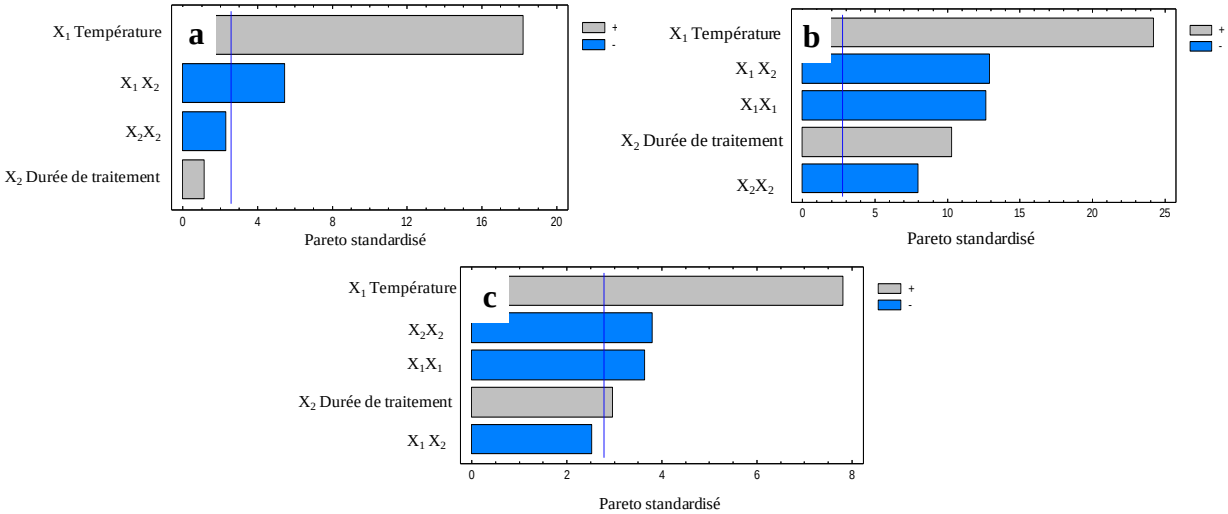


Figure II-38: Coefficients normalisés de Doehlert pour **(a)** $T_{ignition}$, **(b)** $T_{maximale}$ et **(c)** $T_{combustion}$

- Modèle de la $T_{ignition}$

La figure II-38a montre que 2 coefficients sont significatifs: X_1 (la température) et X_1X_2 (interaction de la température et de la durée de traitement). Pour $T_{ignition}$, le R^2 ajusté atteint un maximum avec 4 coefficients et diminue ensuite. L'équation du modèle ajustée est:

$$T_{ignition}(°C) = 281{,}0 + 25{,}6X_1 + 1{,}6X_2 - 15{,}4X_1X_2 - 4{,}9X_2^2$$

Le R^2 est égal à 98,7% et le R^2 ajusté à 97,6% avec une étendue des valeurs comprise entre 230°C et 320°C (figure II-39a). Les résultats montrent que les valeurs maximales $T_{ignition}$ sont entre 0,9 (246,5°C) et 1 (250°C) pour T et entre –0,866 (0 min) et –0,3 (20 min) pour t.

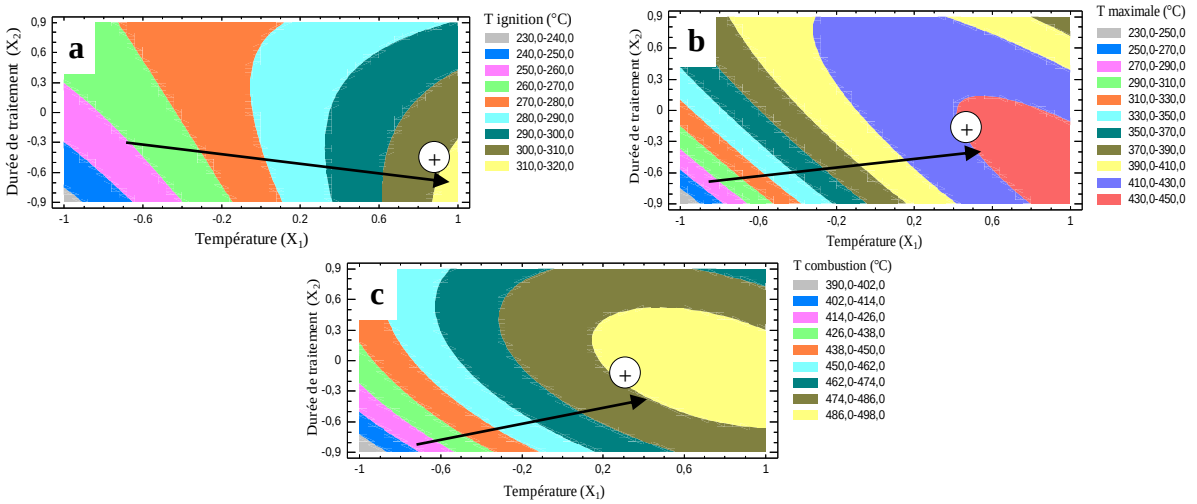


Figure II-39: Tracé de contour 2D montrant l'effet de la température (X_1) et la durée de traitement (X_2) sur **(a)** la $T_{ignition}$, **(b)** la $T_{maximale}$ et **(c)** la $T_{combustion}$

Afin de relier les propriétés de l'hydro-char avec son comportement thermique de combustion, nous avons superposé les zones de réponse de $T_{ignition}$ avec celle de la teneur des hydro-chars en MV et en CF (figure II-40). Les résultats montrent que $T_{ignition}$ diminue avec la diminution de la fraction des hydro-chars en MV et augmente avec l'augmentation de leur fraction en CF.

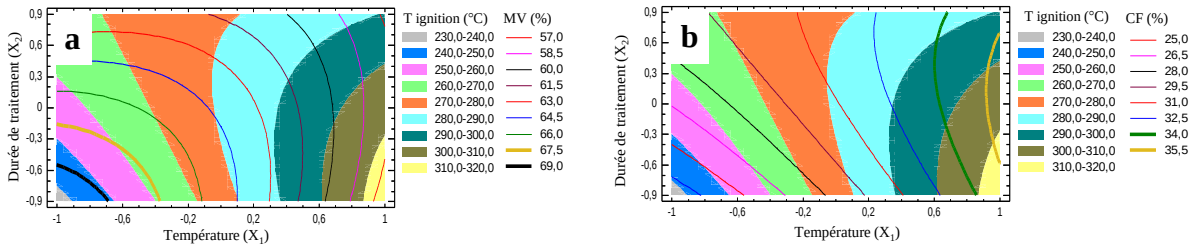


Figure II-40: Tracé 2D de contour de réponse du $T_{ignition}$ avec la teneur de l'hydro-char en **(a)** MV et en **(b)** CF

- Modèle de la $T_{maximale}$

La figure II-38b montre que les 5 coefficients sont significatifs: X_1 (la température), $X_1 X_2$ (interaction température et durée de traitement), X_1^2 (carré de la température), X_2 (la durée de traitement) et X_2^2 (carré de la durée de traitement) correspondant à l'équation suivante:

$$T_{maximale}\,(°C) = 415{,}3 + 52{,}1X_1 + 22{,}2X_2 - 40{,}8X_1^2 - 55{,}6X_1X_2 - 25{,}7X_2^2$$

La qualité descriptive de ce modèle est donnée avec un R^2 de 99,6% et un R^2 ajusté de 99,1%. Les valeurs de $T_{maximale}$ sont comprises entre 230°C et 450°C (figure II-39b). La zone du domaine maximal de $T_{maximale}$ est à un niveau compris entre 0,4 (229°C) et 1 (250°C) pour T et –0,866 (0 min) et 0,2 (37 min) pour t.

- Modèle de la $T_{combustion}$

La figure II-38c montre que 4 coefficients sont significatifs: X_1X_2 (la température), X_2^2 (carré de la durée de traitement), X_1^2 (carré de la température), X_2 (la durée de traitement). Pour $T_{combustion}$, le R^2 ajusté atteint un maximum avec 5 coefficients et diminue ensuite. L'équation du modèle ajustée est:

$$T_{combustion}\,(°C) = 481{,}5 + 28{,}2X_1 + 10{,}7X_2 - 19{,}7X_1^2 - 18{,}2X_1X_2 - 20{,}5X_2^2$$

La qualité descriptive du modèle est donnée avec un R^2 de 96,2 % et un R^2 ajusté de 91,4%. L'étendue des valeurs de $T_{combustion}$ est comprise entre 390°C et 498°C (figure II-39c). La zone du domaine maximal de $T_{combustion}$ est à niveau compris entre 0,2 (222°C) et 1 (250°C) pour T et entre –0,6 (9 min) et 0,5 (47 min) pour t. **Les résultats du plan de $T_{combustion}$ et $T_{maximale}$ suivent la tendance de $T_{ignition}$ confirmant que les températures caractéristiques de la combustion dépendent de la fraction de l'hydro-char en MV et en CF.**

II.8.2. Optimisation et modélisation des paramètres de combustion des hydro-chars

Les paramètres de comportement de combustion évalués dans cette section sont **l'indice d'ignition (Di) et la réactivité de combustion.** L'indice d'ignition (D_i) est utilisé généralement pour évaluer les performances d'allumage des combustibles. Il est calculé à l'aide de l'équation suivante: $\mathbf{D_i = (dm/dt)_{max} / (t_{max} \times t_{ignition})}$. $(dm/dt)_{max}$ est la vitesse maximale de perte de masse (%/min) déterminée à partir de la courbe DTG, t_{max} et $t_{ignition}$ correspondant respectivement aux temps de $T_{maximale}$ et de $T_{ignition}$. La réactivité de combustion est calculée comme suit: **réactivité = $100\times (dm/dt)_{max}/T_{maximale}$** (Liu et *al.*, 2013;

Pala et *al.*, 2014). Le tableau II-14 présente la matrice expérimentale du plan de DoE avec les réponses.

Tableau II-14: Matrice expérimentale du plan de Doehlert des résultats de l'effet de la température et de la durée de traitement (ratio GOS-B/eau de 1/3) sur l'indice D_i et la réactivité de combustion

Essai	X_1 (°C)	X_2 (min)	D_i (%. min^{-3}) ×10^{-3}	Réactivité (%. min^{-1}. °C^{-1}) ×10^{-2}
1-1	215 (0)	30 (0)	3,38	1,10
2	180 (–1)	30 (0)	4,91	1,41
3	250 (1)	30 (0)	4,34	1,08
4	197 (–0,5)	0 (–0,866)	4,81	1,39
5	232 (0,5)	60 (+0,866)	3,38	1,08
6	197 (–0,5)	60 (+0,866)	3,79	1,16
7	232 (0,5)	0 (–0,866)	3,12	1,07
1-2	215 (0)	30 (0)	3,42	1,13
1-3	215 (0)	30 (0)	3,55	1,12
1-4	215 (0)	30 (0)	3,64	1,16
Moyenne			3,8	1,17
Écart-type			0,1	0,02
Coefficient de variation (%)			3	2
GOS-B bruts			4,3	1,25

D_i: indice d'ignition

La figure II-41 montre que l'augmentation de X_1 et X_2 ont un effet négatif sur la D_i et la réactivité de combustion des hydro-chars.

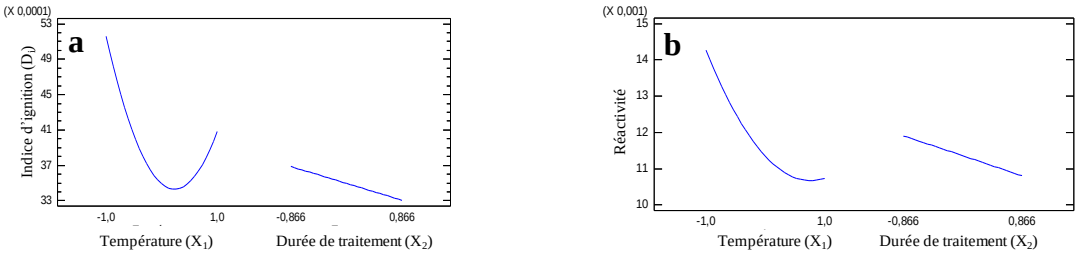


Figure II-41: Graphique des effets globaux pour **(a)** l'indice d'ignition (D_i) et **(b)** la réactivité de combustion

II.8.2.1) Modélisation des paramètres de combustion des hydro-chars

La figure II-42 montre l'influence des coefficients du modèle.

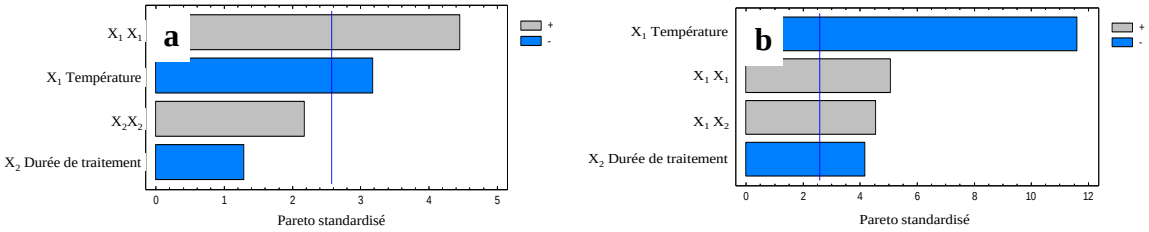


Figure II-42: Coefficients normalisés de Doehlert pour **(a)** l'indice d'ignition (D_i), et **(b)** la réactivité de combustion

- Modèle de l'indice d'ignition (D_i)

La figure II-42a montre que 2 coefficients sont significatifs: X_1^2 (carré de la température) et X_1 (la température). Pour D_i, le R^2 ajusté atteint un maximum avec 4 coefficients et diminue ensuite. L'équation du modèle ajusté est:

$$\text{Indice ignition } (D_i) \times 10^{-3} = 3{,}5 - 0{,}5X_1 - 0{,}2X_2 + 1{,}1X_1^2 + 0{,}7X_1X_2$$

La qualité descriptive de ce modèle est donnée avec un R^2 de 87,9% et un R^2 ajusté de 78,2%. L'étendue des valeurs de D_i est comprise entre $3{,}2\times10^{-3}$ et $6{,}2\times10^{-3}$ (figure II-43a). Les résultats montrent qu'une valeur élevée de D_i est obtenue à un niveau –1 pour T (180°C) et –0,866 pour t (0min).

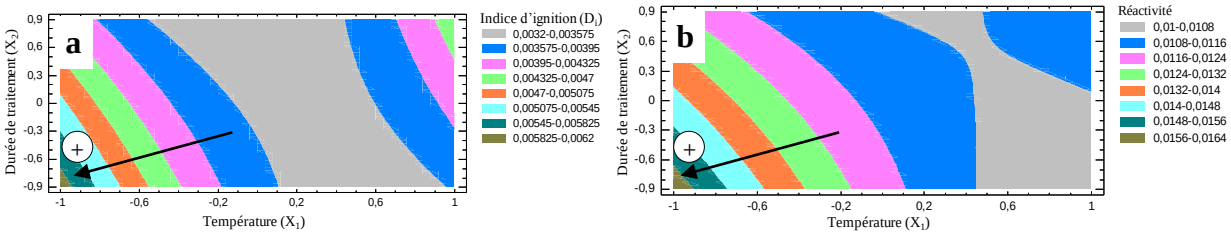


Figure II-43: Tracé de contour 2D montrant l'effet de la température (X_1) et la durée de traitement (X_2) sur **(a)** l'indice d'ignition (Di) et **(b)** la réactivité de combustion

- Modèle de la réactivité de combustion

La figure II-42b montre que 4 coefficients sont significatifs: X_1 (la température), X_1^2 (carré de la température), X_1X_2 (interaction température et durée de traitement) et X_2 (la durée de traitement). L'équation du modèle est:

$$\text{Réactivité } \times10^{-3} = 11 - 1{,}8X_1 - 0{,}6X_2 + 1{,}1X_1^2 + 1{,}4X_1X_2$$

La qualité descriptive de ce modèle est donnée avec un R^2 de 97,5% et un R^2 ajusté de 95,6%. L'étendue des valeurs de réactivité de combustion est comprise entre $1{,}0\times10^{-3}$ et $1{,}6\times10^{-2}$ (figure II-43b). **Les résultats du plan montre que la réactivité de combustion et D_i suivent la même tendance des températures caractéristiques de combustion. Cette similitude montre que les paramètres de combustion dépendent aussi de la fraction de combustible en MV et en CF.**

Résumé des résultats des sections II-8 à II-11

La mise en place de plan de Doehlert a mis en avant l'effet de la température et de la durée de traitement sur le procédé HTC. Les modèles de la teneur de l'hydro-char en CF, de la

distribution des produits HTC, du rendement énergétique, des températures caractéristiques et de la réactivité de combustion des hydro-chars sont les modèles les plus descriptifs de l'effet des facteurs étudiés sur le procédé HTC. Le tableau II-15 synthétise les résultats du plan de Doehlert de l'effet de l'augmentation de la température et de la durée de traitement sur le procédé HTC.

Tableau II-15: Synthèse des résultats du plan de Doehlert de l'effet de l'augmentation de la température et de la durée de traitement sur le procédé HTC

Augmentation	Propriétés de l'hydro-char							Distribution produits HTC		
	TH	V M	CF	Cendres	Carbone	Oxygène	PCS	Hydro-char	Huile	Gaz
Température	−	−	+	P	+	−	+	−	+	+
Durée traitement	−	−	+	P	+	−	F	−	+	+

	Rendement énergétique	Comportement thermique de combustion des hydro-chars				
		$T_{ignition}$	$T_{maximale}$	$T_{combustion}$	D_i	Réactivité combustion
Température	P	+	+	+	P	−
Durée traitement	−	F	+	+	−	−

+: effet positif; −: effet négatif; F: effet faible; P: effet parabolique
TH: Taux d'humidité; MV: Matière Volatile; CF: Carbone Fixe; PCS: Pouvoir Calorifique Supérieur; D_i: indice d'ignition

L'étude de l'effet de la température et de la durée de traitement par l'application du plan de Doehlert a permis d'optimiser et de modéliser leur effet sur le procédé HTC. L'effet des paramètres étudiés sur le procédé HTC a été décrit de manière qualitative. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux trouvés dans la section II-3. Par ailleurs, les conditions optimales d'élaboration de l'hydro-char sont différentes. En effet, le rendement énergétique de l'HTC des GOS-B est maximal à 197°C pendant 0 min avec un ratio GOS-B/eau de 1/3 alors que les conditions optimales étaient 215°C, 30 min et 1/6 pour le ratio GOS-A/eau dans la section II-3. Ce phénomène est principalement dû à la différence de composition des GOS-A et des GOS-B utilisés car le rapport massique biomasse/eau a un effet faible sur le procédé HTC. Qui plus est, l'utilisation d'un système d'agitation peut avoir un effet sur les réactions de décomposition des GOS-B en améliorant le transfert de matière et de chaleur cours de procédé HTC. L'étude de la qualité de combustion des hydro-chars par ATG a montré que les températures caractéristiques et les paramètres de combustion dépendent fortement de la teneur des hydro-chars en matière volatile et en carbone fixe.

Conclusions du chapitre II

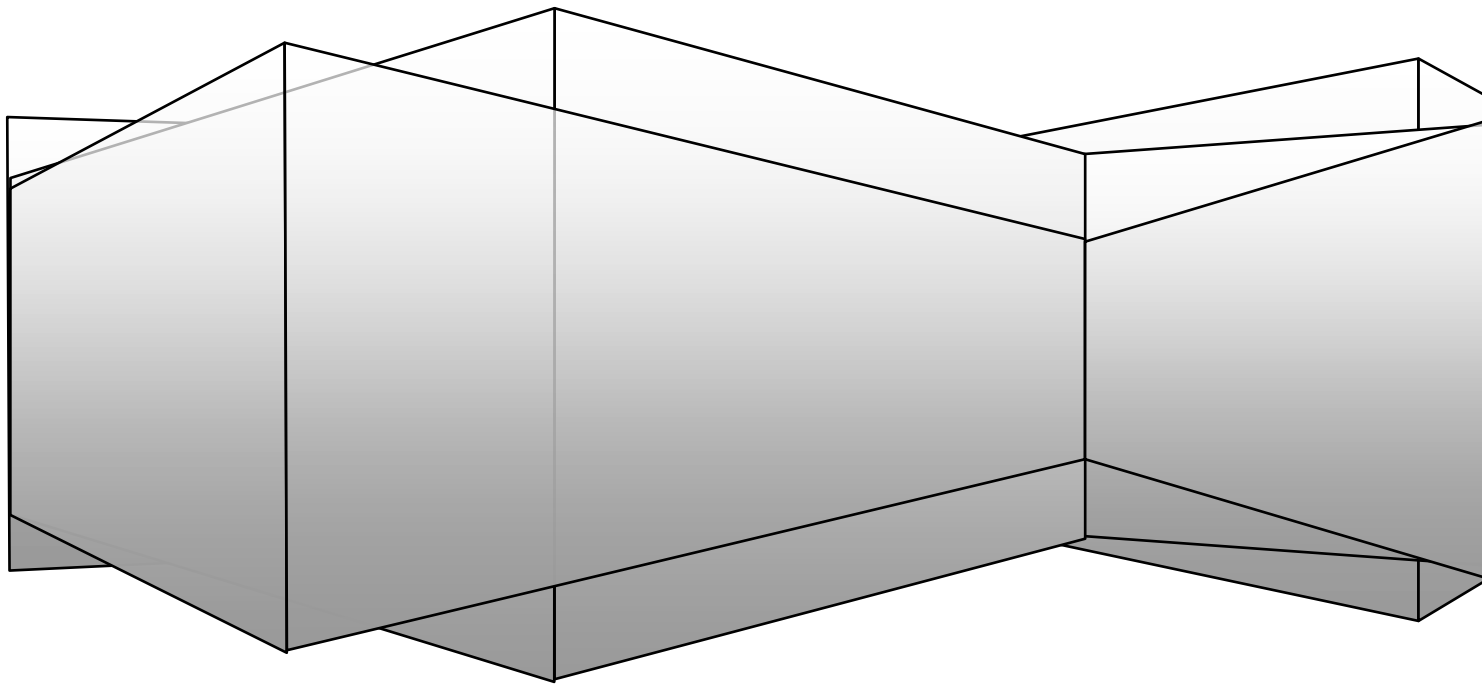
Les résultats ont montré que les hydro-chars produits sont plus riches en carbone et contiennent moins d'oxygène, de matière minérale et de MV que la biomasse initiale. Les

hydro-chars produits présentent une alternative prometteuse aux combustibles fossiles comme la tourbe et le lignite en termes du PCS. De plus, les propriétés des hydro-chars issus de l'HTC des GOS respectent les exigences de la norme française **NF Biocombustibles Solides**. Dans ce chapitre II, l'étude de l'effet des conditions opératoires sur le procédé a été réalisée avec deux méthodes. La première est basée sur la variation des paramètres opératoires l'un après l'autre. La deuxième méthode s'agit d'appliquer le plan d'expérience de Dohlert. Les deux méthodes montrent des résultats similaires concernant l'effet des conditions opératoires sur le procédé HTC. Par ailleurs, les conditions optimales d'élaboration de l'hydro-char sont différentes. La quantité et les propriétés de l'hydro-char dépendent en effet de la nature de la biomasse initiale et du dispositif expérimental utilisés pour la réalisation des expériences.

L'application de l'approche des plans d'expériences a permis de mieux analyser l'effet des conditions opératoires sur le procédé HTC. Grâce aux résultats des modèles, nous pouvons relier les propriétés de l'hydro-char avec son rendement massique et son comportement thermique de combustion. La comparaison des résultats des plans a montré que le rendement massique en hydro-char domine le rendement énergétique du procédé HTC car l'effet de la durée de traitement est faible sur les valeurs de PCS de l'hydro-char qui dépendent fortement de la température. Les valeurs des taux d'humidité et de cendres sont faibles pour observer leur évolution en fonction des conditions opératoires. Or, les résultats du plan de Dohlert ont permis, non seulement d'optimiser l'effet des facteurs et de modéliser leurs effets sur les taux d'humidité et de cendres, mais aussi de relier l'analyse immédiate de l'hydro-char avec son analyse élémentaire. **La représentation des tracés de contour de réponses permet de définir les zones de production de l'hydro-char avec les propriétés souhaitées donnant plus de liberté de choix des domaines de production de l'hydro-char. En effet, les conditions opératoires d'élaboration de l'hydro-char peuvent être orientées afin de répondre aux besoins de l'expérimentateur en termes du rendement massique en hydro-char et des propriétés appropriées à une application énergétique ou autres de l'hydro-char.**

L'élaboration et la caractérisation de l'hydro-char issu de l'HTC des GOS ont été étudiées dans ce chapitre. Or, une faible fraction du gaz (CO_2 majoritaire) est produite et une phase liquide est obtenue. Le liquide HTC est un mélange de l'eau et de composés organiques solubles issus de la décomposition de la biomasse au cours de procédé HTC. Dans le chapitre suivant, nous nous intéressons à l'étude de la nature et du traitement du liquide HTC issu de l'HTC des GOS dans le réacteur agité de 300 ml.

Chapitre III : Analyse et traitement du liquide HTC



Les résultats du chapitre II ont montré que l'hydro-char est le produit majoritaire de la conversion HTC des GOS. Néanmoins, une phase non-condensable et une phase condensable sont aussi générées. Le gaz HTC est majoritairement composé de CO_2 et son rendement faible est compris entre 1% et 10% en fonction des conditions opératoires. Ainsi entre 2% et 24% de la biomasse initiale est décomposée en huile HTC soluble dans le liquide HTC obtenu à la fin de l'expérience. Lu et *al.* (2013), Pala et *al.* (2014) et Stemann et *al.* (2013) ont rapporté que le liquide HTC peut contenir 8-25% de la masse totale du carbone contenu dans la matière première. Il s'agit des composés organiques solubles issus de la décomposition de la biomasse au cours du procédé HTC. Par conséquent, le traitement du liquide HTC est nécessaire pour atténuer son pouvoir polluant autorisant son retour dans le milieu naturel.

L'objectif de ce chapitre III est l'étude de l'analyse et du traitement du liquide HTC. Cette démarche permet de mieux comprendre le procédé HTC et d'envisager un traitement efficace de dépollution du liquide HTC. Ce chapitre est constitué de deux parties: (1) optimisation et modélisation de l'analyse du liquide HTC sur des marqueurs importants de la décomposition de la biomasse par l'application d'un plan de Doehlert, et (2) traitement du liquide HTC en vue d'abattre la DCO et la COT.

III.1. Optimisation et modélisation de l'analyse du liquide HTC

Le liquide analysé est issu du traitement HTC des GOS-B sous différentes conditions de température et de durée de traitement (ratio GOS-B/eau = 1/3) en utilisant le réacteur agité de 300 ml (figure II-6). Les protocoles appliqués pour l'analyse du liquide HTC sont détaillés en annexe 4. Dans cette section, les résultats d'analyse du liquide HTC sont présentés en deux parties. La première est dédiée aux résultats d'analyses du carbone organique total (COT), des sucres, de furfural, de 5-HMF et des polyphénols totaux. La deuxième partie montre les résultats d'analyse d'acide formique et d'acide acétique et de mesures de pH, de l'indice d'acidité et de la conductivité électrique.

III.1.1. Partie I: Analyses COT, sucres, furfural, 5-HMF et polyphénols du liquide HTC

Le tableau III-1 montre les résultats du plan de Doehlert. L'analyse COT représente la quantité totale du carbone soluble dans le liquide HTC. Les sucres, le furfural et le 5-HMF sont des indicateurs de la décomposition de l'hémicellulose et de la cellulose quant aux polyphénols indiquent le degré de dégradation de la lignine constituant la biomasse.

Tableau III-1: Matrice expérimentale du plan de Doehlert avec les résultats de l'effet de la température et de la durée de traitement (ratio GOS-B/eau=1/3) sur l'analyse du liquide HTC

Essai	X_1 (°C)	X_2 (min)	COT ($mg.L^{-1}$)	Sucres ($mg.L^{-1}$)	Furfural ($mg.L^{-1}$)	5-HMF ($mg.L^{-1}$)	Polyphénols totaux ($mg.L^{-1}$)
1-1	215 (0)	30 (0)	21670	4335	560	274	4479
2	180 (–1)	30 (0)	29499	12710	612	136	2819
3	250 (1)	30 (0)	22540	2873	n.q	148	6348
4	197 (–0,5)	0 (–0,866)	31235	29602	445	98	2951
5	232 (0,5)	60 (+0,866)	23449	3999	n.q	152	6053
6	197 (–0,5)	60 (+0,866)	23003	7450	873	289	4414
7	232 (0,5)	0 (–0,866)	24323	8708	789	312	5836
1-2	215 (0)	30 (0)	28849	3925	475	247	4633
1-3	215 (0)	30 (0)	21001	3906	702	311	2762
1-4	215 (0)	30 (0)	22252	4020	559	284	4650
Moyenne			24782	7793	626	225	4687
Écart-type			626	199	49	19	94
Coefficient de variation (%)			3	3	8	9	2

COT: carbone organique total; n.q: détectable mais non-quantifiable.

III.1.1.1) Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2)

La figure III-1 montre le graphique des effets globaux de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur l'analyse du liquide HTC.

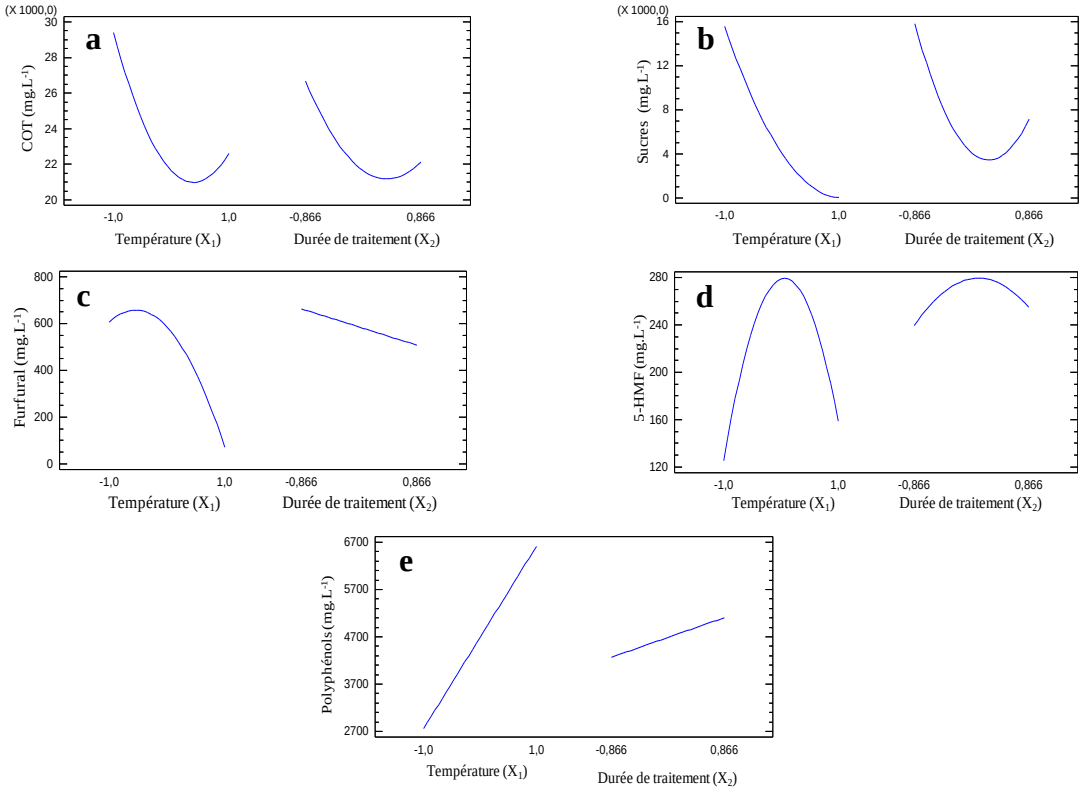


Figure III-1: Graphique des effets globaux pour l'analyse **(a)** COT, **(b)** des sucres, **(c)** de furfural, **(d)** de 5-HMF, et **(e)** des polyphénols totaux du liquide HTC

Les figures III-1a, b montrent que les effets de X_1 et X_2 sont négatifs sur les valeurs de COT et de sucres du liquide HTC. Pour les composés issus de la décomposition des sucres, la figure III-1c montre que X_1 et X_2 ont un effet négatif sur la concentration du liquide HTC en furfural. Par contre, la figure III-1d montre que l'évolution de 5-HMF est parabolique avec l'augmentation de X_1 et X_2. Au-delà du centre de domaine de X_2, l'augmentation des sucres dans le liquide HTC peut être expliquée par la libération des sucres issus de la décomposition de la cellulose stable thermiquement à un niveau faible de t. **Par contre, la tendance des sucres n'explique pas l'augmentation de la concentration COT au-delà du centre du niveau de X_2 montrant l'existence d'une autre source du carbone. La figure III-1e montre que les polyphénols sont aussi une source du carbone car leurs concentrations augmentent avec l'augmentation de X_1 et X_2.**

III.1.1.2) Modélisation de l'analyse du liquide HTC

L'influence des coefficients du modèle est montrée dans le diagramme de Pareto (figure III-2). Pour rappel, un coefficient est défini comme significatif si sa valeur normalisée est supérieure à la barre bleu (p<5%) (Chartier et *al.*, 2013). Le coefficient de régression du modèle R^2 donne la qualité descriptive des données, et R^2 ajusté prend en compte le nombre de termes explicatifs nécessaires dans le modèle. À partir d'ANOVA, les termes ont été enlevés pour maximiser la valeur du R^2 ajusté.

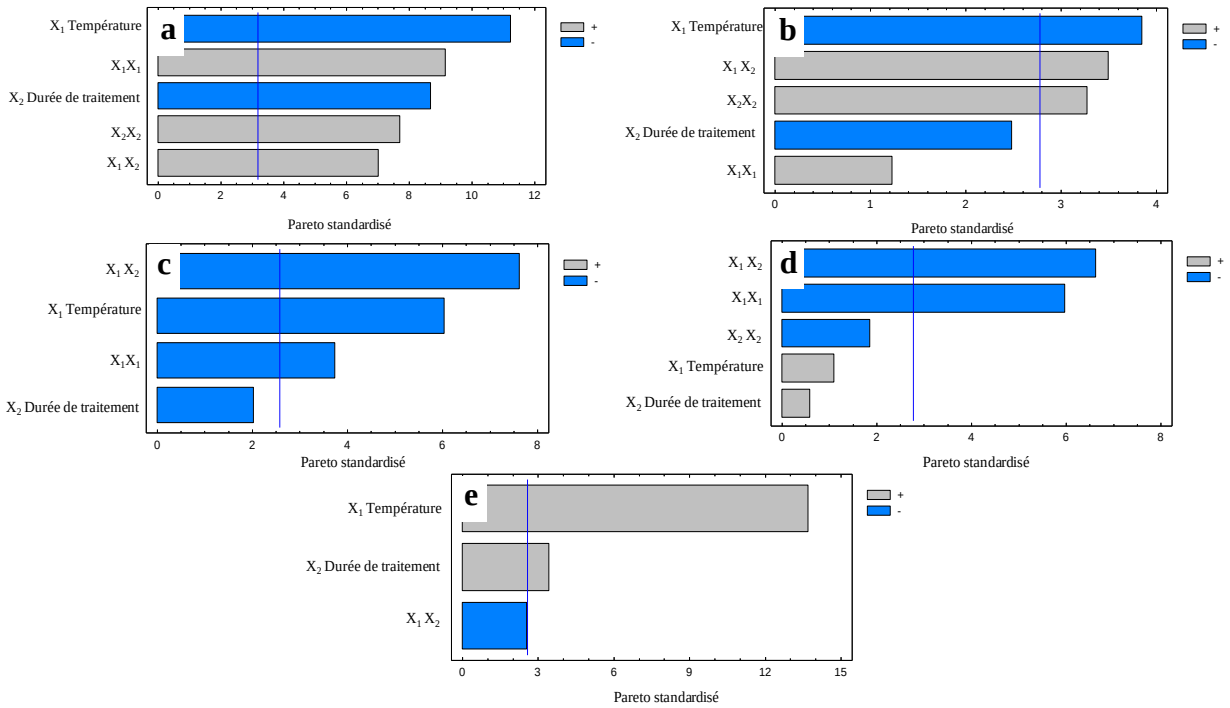


Figure III-2: Coefficients normalisés de Doehlert pour l'analyse **(a)** COT, **(b)** des sucres, **(c)** de furfural, **(d)** de 5-HMF, et **(e)** des polyphénols totaux du liquide HTC

III.1.1.2.1) Modèle d'analyse COT

La figure III-2a montre que 5 coefficients sont significatifs: X_1 (la température), X_1^2 (carré de la température), X_2 (la durée de traitement), X_2^2 (carré de la durée de traitement) et X_1X_2 (interaction température et durée de traitement) correspondant à l'équation suivante:

$$COT\ (mg.L^{-1}) = 21641 - 3397X_1 - 26289X_2 + 4379X_1^2 + 4248X_1\ X_2 + 3689X_2^2$$

Le R^2 est égal à 99,2% et le R^2 ajusté à 97,9%. **L'étendue de valeurs est comprise entre 20000 et 40000 mg.L^{-1} correspodant à 10-17% de la masse totale du carbone contenant dans la biomasse initiale (figure III-3a).** Les résultats montrent que le liquide HTC hautement concentré en COT est obtenu à un niveau –1 pour T (180°C) et –0,866 pour t (0 min). **Ce résultat est expliqué par la solubilisation et la décomposition avancées de l'hémicellulose à basse température (160°C) au début du traitement HTC de la biomasse lignocellulosique.**

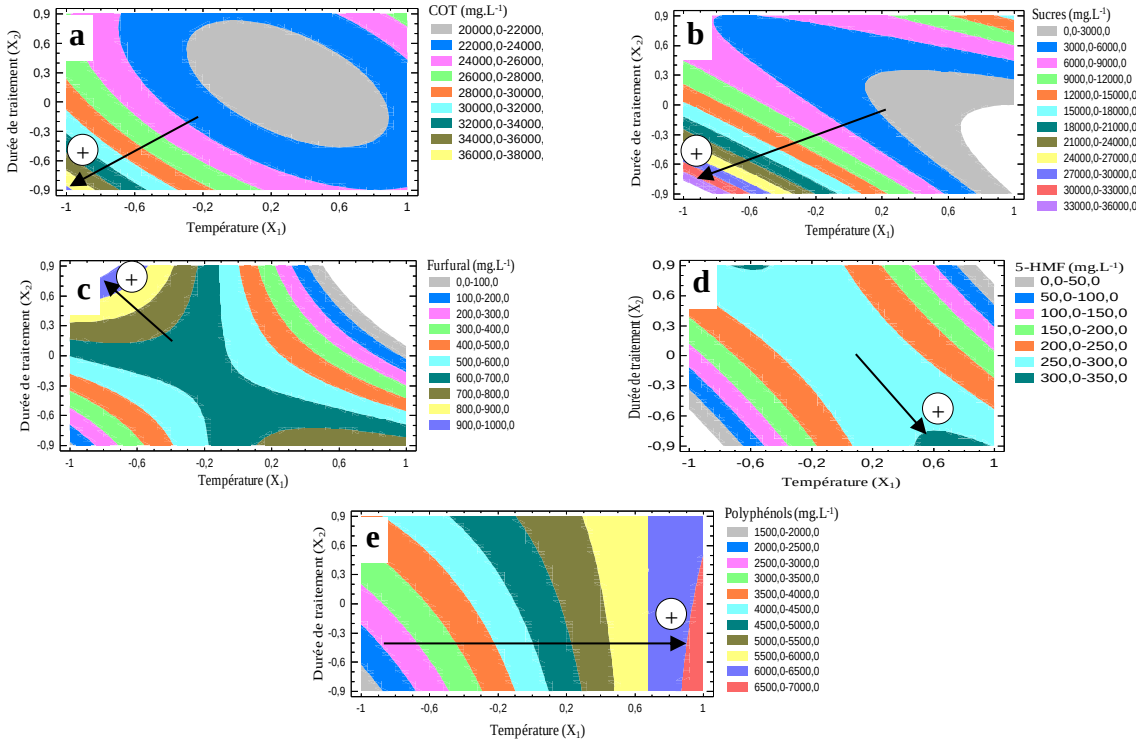


Figure III-3: Tracé de contour 2D montrant l'effet de la température (X_1) et la durée de traitement (X_2) sur les concentrations **(a)** COT, **(b)** des sucres, **(c)** de furfural, **(d)** de 5-HMF, et **(e)** des polyphénols totaux du liquide HTC

III.1.1.2.2) Modèle d'analyse des sucres

La figure III-2b montre que 3 coefficients sont significatifs : X_1 (la température), X_1X_2 (interaction température et durée de traitement) et X_2^2 (carré de la température). Le R^2 ajusté atteint le maximum avec 5 coefficients et diminue ensuite. L'équation du modèle ajusté est:

$$\text{Sucres (mg.L}^{-1}) = 4065 - 7768X_1 - 5014X_2 + 3726X_1^2 + 14098X_1X_2 + 9900X_2^2$$

Le R^2 est égal à 91,8% et le R^2 ajusté à 81,5% avec une étendue de valeurs comprise entre 3000 et 36000 mg.L^{-1} (figure III-3b). Les résultats montrent que la région du domaine maximal de la concentration des sucres est située à un niveau T-t faibles (180°C (–1), 0 min (–0,866)). Cette tendance est similaire à celle observée pour la COT (figure III-4). En effet, une concentration élevée de la COT à T-t faibles (180°C, 0 min) correspond à une fraction élevée du liquide HTC en sucres. **Pour rappel, la biomasse lignocellulosique est d'abord décomposée par hydrolyse en sucres simples (xylose, glucose...) solubles dans le liquide HTC (cf. figure I-11). En effet, les sucres représentent les composés organiques du poids moléculaire le plus élevé dans le liquide HTC et des composés organiques comme les furfurals, le 5-HMF et les acides organiques sont issus de leur décomposition essentiellement *via* des réactions de déshydratation. Pour cela, on voit les marqueurs forts des sucres sur l'évolution de la concentration COT du liquide HTC.**

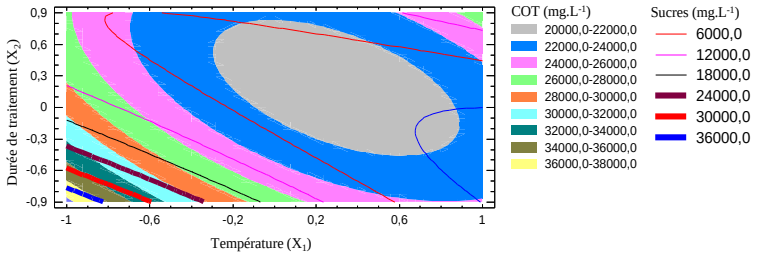


Figure III-4: Surface de réponse d'analyse COT superposée avec les résultats du plan des sucres

III.1.1.2.3) Modèle d'analyse de furfural

La figure III-2c montre que 3 coefficients sont significatifs: X_1X_2 (interaction température et durée de traitement), X_1 (la température) et X_1^2 (carré de la température). Le R^2 ajusté atteint un maximum avec 4 coefficients et diminue ensuite. L'équation du modèle ajusté est:

$$\text{Furfurals (mg.L}^{-1}) = 585 - 267X_1 - 90X_2 - 247X_1^2 - 674X_1\,X_2$$

La qualité descriptive de ce modèle est donnée avec un R^2 de 95,7% et un R^2 ajusté de 92,3%. L'étendue des valeurs de furfural est comprise entre 100 et 1000 $mg.L^{-1}$ (figure III-3c). Les résultats montrent que la région de la zone maximale est située à un niveau compris entre –1 (180°C) et –0,7 (190°C) pour T et entre 0,5 (47 min) et 0,866 (60 min) pour t.

Le furfural est le sous-produit de la décomposition des sucres présents dans le liquide HTC et représente un indicateur de dégradation de l'hémicellulose constituant la biomasse. La figure III-5 montre la superposition des zones de réponse du plan de furfural avec celles des résultats d'analyse des sucres. **Les résultats montrent qu'à basses températures, la concentration des sucres diminue avec l'augmentation de la durée de traitement jusqu'à un niveau 0,866 (60 min). Dans cette zone, la production de furfural est maximale. Ces résultats montrent qu'une longue durée de traitement à basses températures favorise la décomposition des sucres présents dans la phase liquide en furfural au cours du procédé HTC.**

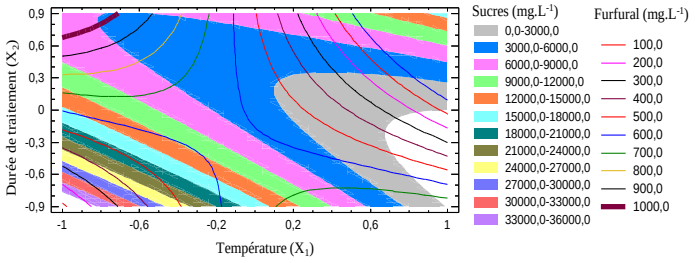


Figure III-5: Surface de réponse d'analyse de sucres superposée avec les résultats du plan de furfural

III.1.1.2.4) Modèle d'analyse de 5-HMF

La figure III-2d montre que 2 coefficients sont significatifs: X_1X_2 (interaction température et la durée de traitement) et X_1^2 (carré de la température). Pour le 5-HMF, le R^2 ajusté atteint un maximum avec 5 coefficients et diminue ensuite. L'équation du modèle ajusté est:

$$5\text{-HMF } (mg.L^{-1}) = 279{,}0 + 16{,}8X_1 + 8{,}9X_2 - 137{,}0X_1^2 - 202{,}7X_1X_2 - 42{,}7X_2^2$$

Le R^2 est égal à 95,7 % et le R^2 ajusté à 92,3% avec une étendue de valeurs de 5-HMF comprise entre 50 et 350 $mg.L^{-1}$ (figure III-3d). Les résultats montrent que la région du domaine maximal de 5-HMF est à un niveau compris entre 0,5 (232°c) et 1 (250°C) pour T et à –0,866 (0 min) pour t. Dans cette zone, les concentrations du liquide HTC en sucres sont faibles (figure III-6). **Ce résultat montre que le traitement HTC de la biomasse à hautes**

températures pendant une courte durée de traitement favorise la décomposition des sucres présents dans la phase liquide en 5-HMF au cours du procédé HTC.

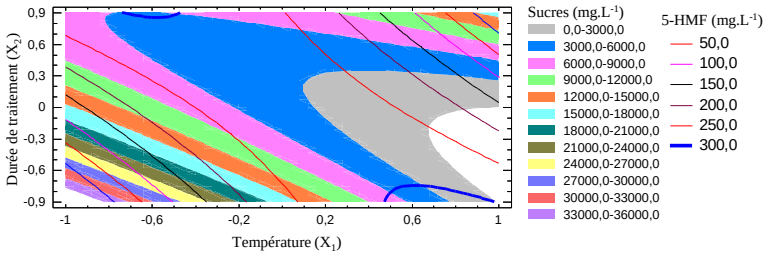


Figure III-6: Surface de réponse d'analyse de sucres superposée avec les résultats du plan de 5-HMF

III.1.1.2.5) Modèle d'analyse des polyphénols totaux

La Figure III-2e montre que les 2 paramètres significatifs sont: X_1 (la température) et X_2 (la durée de traitement). Pour les polyphénols totaux, le R^2 ajusté atteint un maximum avec 3 coefficients et diminue ensuite. L'équation du modèle ajusté est:

$$\text{Polyphénols totaux (mg.L}^{-1}) = 4687{,}0 + 1930{,}3X_1 + 485{,}0X_2 - 719{,}4X_1X_2$$

La qualité descriptive de ce modèle est donnée avec un R^2 de 97,6% et un R^2 ajusté de 96,2% avec une étendue de valeurs comprise entre 1500 et 7000 mg.L^{-1} (figure III-3e). **La région de la zone maximale de production des polyphénols est située à un niveau élevé pour T (comprise entre 0,85 (245°C) et 1 (250°C)) sur un niveau large de t (compris entre −0,866 (0 min) et 0,3 (40 min)). Les polyphénols sont un indicateur de la décomposition de la lignine. La tendance des polyphénols montre que la décomposition de la lignine s'effectue à hautes températures en raison de sa stabilité thermique élevée par rapport à l'hémicellulose et à la cellulose.**

III.1.2. Partie II: Analyses acide formique, acide acétique, pH, indice d'acidité et conductivité électrique du liquide HTC

Le tableau III-2 présente la matrice expérimentale avec les résultats d'analyse du liquide HTC. L'acide formique et l'acide acétique représentent les composés finaux de la dégradation des composés organiques présents dans la phase liquide. Leur concentration peut expliquer l'évolution des valeurs de pH et de l'indice d'acidité du liquide HTC. La mesure de la conductivité électrique permet d'examiner l'effet de l'élimination et de transfert des minéraux contenus dans la biomasse dans la phase liquide au cours de traitement HTC.

Tableau III-2: Matrice expérimentale du plan de Doehlert avec les résultats de l'effet de la température et de la durée de traitement (ratio GOS-B/eau=1/3) sur l'analyse du liquide HTC

Essai	X_1 (°C)	X_2 (min)	Acide formique ($mg.L^{-1}$)	Acide acétique ($mg.L^{-1}$)	pH	Indice d'acidité ($mol.L^{-1}$)	Conductivité électrique ($mS.cm^{-1}$) à 25°C
1-1	215 (0)	30 (0)	4258	10900	4,5	0,27	10,5
2	180 (–1)	30 (0)	2447	5922	4,8	0,11	7,6
3	250 (1)	30 (0)	1623	13110	4,5	0,29	6,9
4	197 (–0,5)	0 (–0,866)	2140	5715	4,8	0,10	7,6
5	232 (0,5)	60 (+0,866)	1902	11919	4,5	0,21	10,0
6	197 (–0,5)	60 (+0,866)	5452	10519	4,3	0,30	10,0
7	232 (0,5)	0 (–0,866)	6863	11087	4,4	0,25	10,8
1-2	215 (0)	30 (0)	4634	10516	4,5	0,27	10,5
1-3	215 (0)	30 (0)	2845	6949	4,4	0,28	10,8
1-4	215 (0)	30 (0)	4242	10949	4,4	0,27	10,6
Moyenne			3640	9759	4,5	0,23	9,5
Écart-type			221	237	0,1	0,005	0,1
Coefficient de variation (%)			6	2	1	2	1

III.1.2.1) Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2)

Pour l'acide acétique, l'effet de X_1 est parabolique et l'effet faible de X_2 est négatif sur sa valeur (figure III-7a). Les figures III-7(b, d) montrent que X_1 et X_2 ont un effet positif sur les valeurs d'indice d'acidité et d'acide acétique. Le pH diminue avec l'augmentation de X_1 et X_2 (figure III-7c). L'évolution de la conductivité électrique est parabolique avec l'augmentation de X_1 et l'effet de X_2 est positif sur sa valeur (figure III-7e).

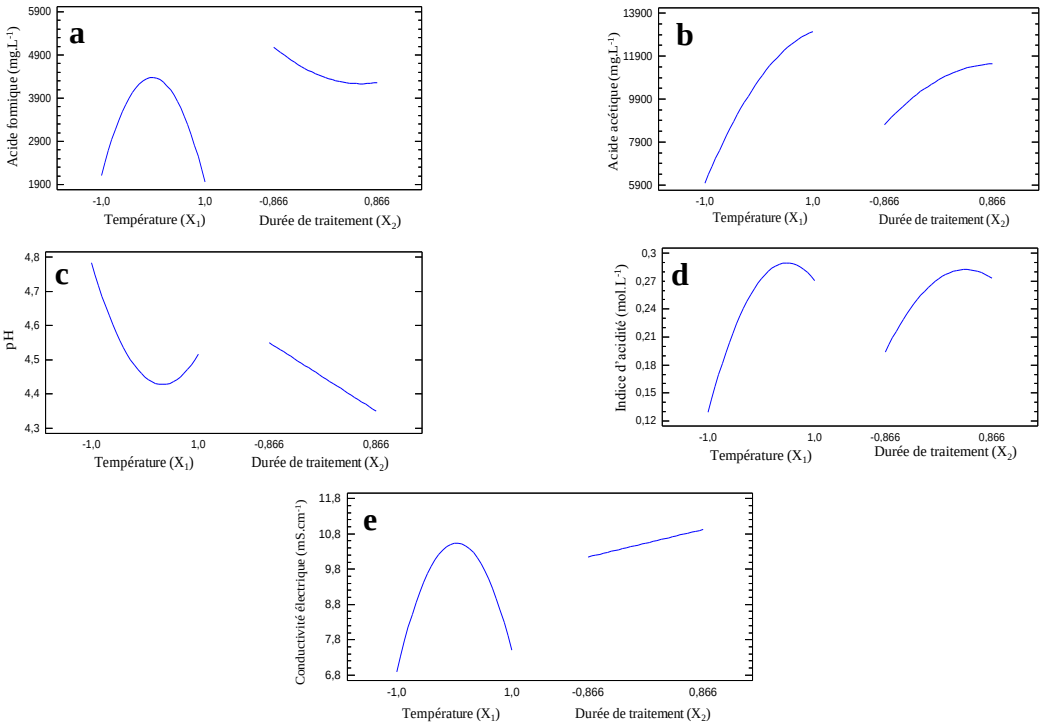


Figure III-7: Graphique des effets globaux pour **(a)** l'acide formique, **(b)** l'acide acétique, **(c)** le pH, **(d)** l'indice d'acidité, et **(e)** la conductivité électrique du liquide HTC

III.1.2.2) Modélisation de l'analyse du liquide HTC

L'influence des coefficients du modèle est montrée dans la figure III-8.

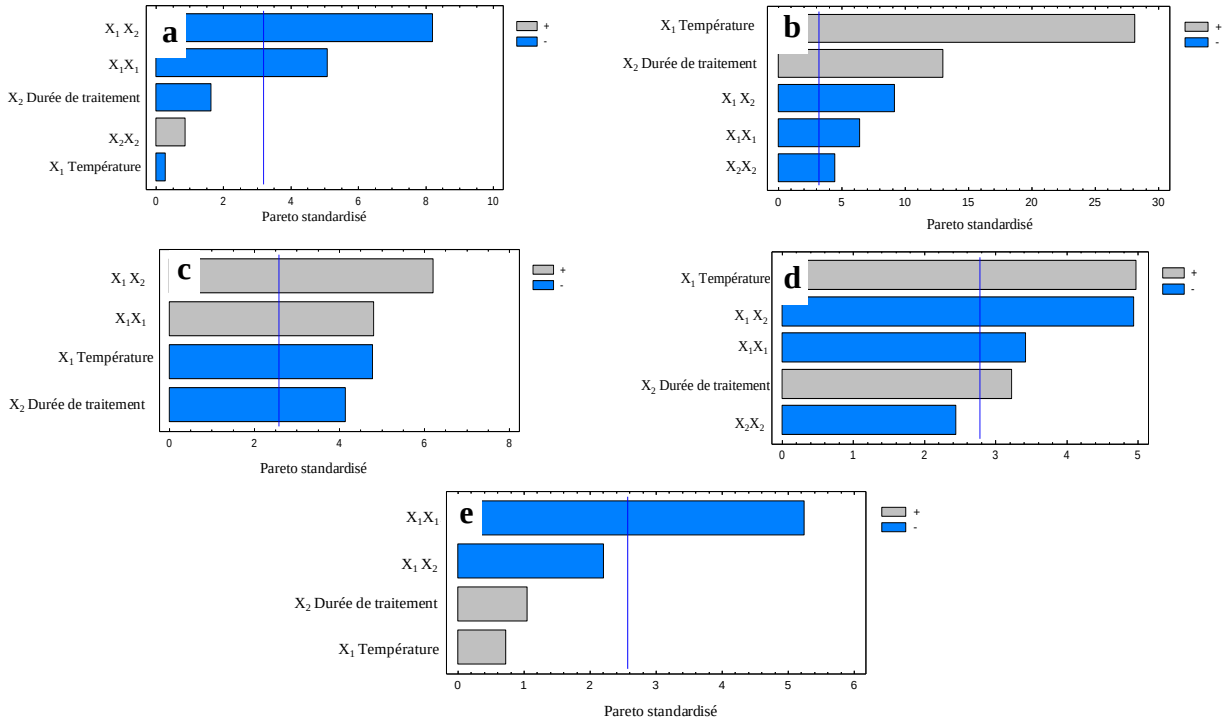


Figure III-8: Coefficients normalisés de Doehlert pour **(a)** l'acide formique, **(b)** l'acide acétique **(c)** le pH, **(d)** l'indice d'acidité, et **(e)** la conductivité électrique du liquide HTC

III.1.2.2.1) Modèle d'analyse de l'acide formique

La figure III-8a montre que 2 coefficients sont significatifs: X_1X_2 (interactions température et durée de traitement) et X_1^2 (carré de la température). Pour le l'acide formique, le R^2 ajusté atteint un maximum avec 5 coefficients et diminue ensuite. L'équation du modèle ajustée est:

$$\text{Acide formique (mg.L}^{-1}) = 4378 - 79X_1 - 476X_2 - 2343X_1^2 - 4778X_1X_2 + 396X_2^2$$

L e R^2 est égal à 97,1% et le R^2 ajusté à 92,2% avec une étendue de valeurs comprise entre 1000 et 7000 mg.L^{-1} (figure III-9a). **Les résultats montrent que la région la plus optimale pour la production d'acide formique est à un niveau 1 pour T (250°C) et −0,866 pour t (0 min).**

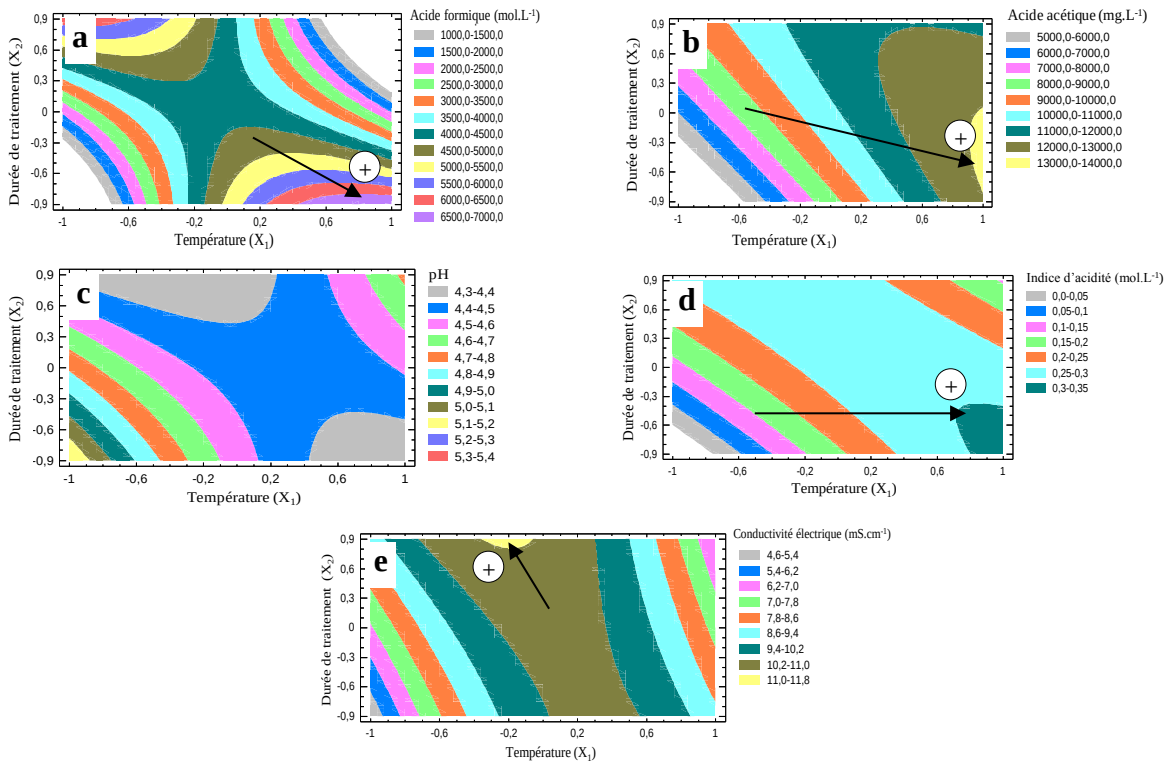


Figure III-9: Tracé de contour 2D montrant l'effet de la température (X_1) et la durée de traitement (X_2) sur **(a)** l'acide formique **(b)** l'acide acétique, **(c)** le pH, **(d)** l'indice d'acidité et **(e)** la conductivité électrique du liquide HTC

III.1.2.2.2) Modèle d'analyse de l'acide acétique

La figure III-8b montrent que 5 coefficients sont significatifs: X_1 (la température), X_2 (la durée de traitement), X_1X_2 (interactions température et durée de traitement), X_1^2 (carré de la température) et X_2^2 (carré de la durée de traitement) correspondant à l'équation suivante:

$$\text{Acide acétique (mg.L}^{-1}) = 10788 + 3525X_1 + 1627{,}0X_2 - 1272X_1^2 - 2293X_1X_2 - 880X_2^2$$

Le R^2 est égal à 99,7% et le R^2 ajusté à 99,3%. La figure III-9b montre que les valeurs de la concentration du liquide HTC en acide acétique sont comprises entre 5000 et 14000 mg.L^{-1}. **La zone maximale de production d'acide acétique est située dans un domaine similaire à celui de l'acide formique. Ce résultat montre que pour avoir la région la plus optimale en production d'acides organiques (formique, acétique), il faut travailler dans le domaine 1 (250°C) pour T et −0,866 (0 min) pour t (figure III-10).**

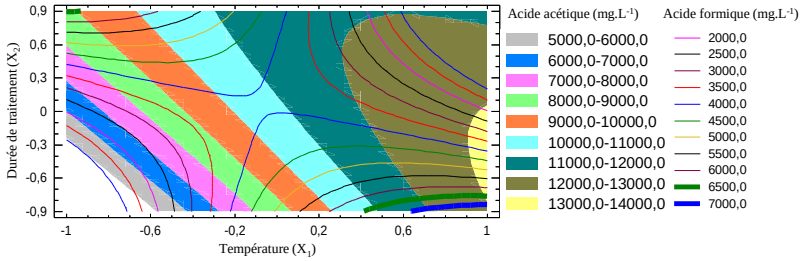


Figure III-10: Surface de réponse d'analyse d'acide acétique superposée avec les résultats du plan d'acide formique

III.1.2.2.3) Modèle de mesure de pH

La figure III-8c montre que 4 coefficients sont significatifs: X_1X_2 (interactions température et durée de traitement), X_1^2 (carré de la température), X_1 (la température) et X_2 (durée de traitement) correspondant à l'équation suivante:

$$pH = 4,4 - 0,1X_1 - 0,1X_2 + 0,2X_1^2 + 0,3X_1X_2$$

Le R^2 est égal à 95,3% et le R^2 ajusté à 91,6% avec une étendue de valeurs comprise entre 4,3 et 5,4 (figure III-9c). **Les résultats du plan suivent la tendance de l'acide acétique montrant que l'acide de point fort sur le pH mesuré à l'aide d'un pH-mètre (Accumet AB150) est l'acide acétique d'un pka égal à 4,76 (figure III-11).**

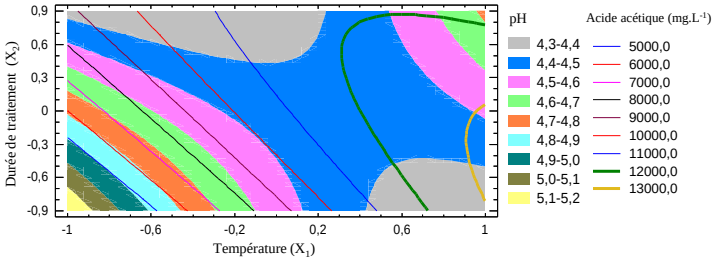


Figure III-11: Surface de réponse du pH superposée avec les résultats du plan d'acide acétique

III.1.2.2.4) Modèle de détermination de l'indice d'acidité

La figure III-8d montre que 4 coefficients sont significatifs: X_1 (la température), X_1X_2 (interactions température et durée de traitement), X_1^2 (carré de la température), X_2 (la durée de traitement) et X_2^2 (carré de la durée de traitement). Pour le l'indice d'acidité, le R^2 ajusté atteint un maximum avec 5 coefficients et diminue ensuite. L'équation du modèle ajustée est:

$$\text{Indice acidité (mol.L}^{-1}) = 0,3 + 0,07X_1 + 0,04X_2 - 0,1X_1^2 - 0,1X_1X_2 - 0,05X_2^2$$

Le R^2 est égal à 95,0% et le R^2 ajusté à 88,7% avec une étendue de valeurs comprise entre 0,05 et 0,4 mol.L^{-1} (figure III-9d). Les résultats montrent que la région du domaine maximal

de l'indice d'acidité est à un niveau 1 (250°C) pour T et −0 ,866 (0 min) pour t. **La figure III-12 confirme également les résultats du plan de pH qui est représentatif de l'acide acétique.**

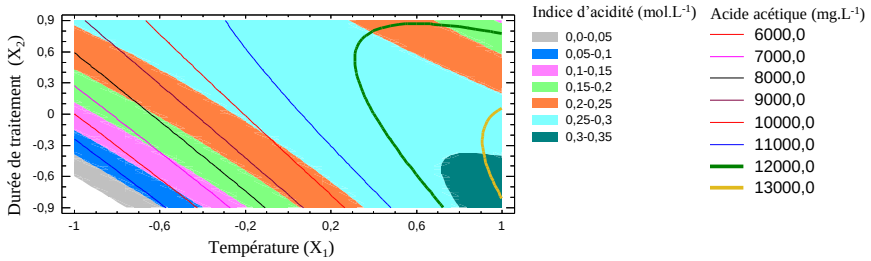


Figure III-12: Surface de réponse de l'indice d'acidité superposée avec les résultats d'acide acétique

III.1.2.2.5) Modèle de mesure de la conductivité électrique

La figure III-8e montre qu'un seul coefficient est significatif: X_1^2 (carré de la température). Pour la conductivité électrique, le R^2 ajusté atteint un maximum avec 4 coefficients et diminue ensuite. L'équation du modèle ajusté est:

$$\text{Conductivité électrique (mS.cm}^{-1}) = 10{,}5 + 0{,}3X_1 + 0{,}4X_2 - 3{,}3X_1^2 - 1{,}9X_1X_2$$

La qualité descriptive de ce modèle est donnée avec un R^2 de 87,2% et un R^2 ajusté de 76,9%. L'étendue des valeurs est comprise entre 4,6 et 13,4 mS.cm^{-1} et la région du domaine maximal est située à un niveau 0,866 (60 min) pour t (figure III-9e).

La conductivité électrique mesurée à l'aide d'un conductimètre (multi 350i, WTW®) est liée à la concentration des minéraux présents dans le liquide HTC. La figure III-13 montre la superposition de surface de réponse de la conductivité électrique avec les résultats du plan de taux d'élimination de cendres. Les résultats montrent que la région d'un taux élevé d'élimination de cendres contenant dans les GOS correspond à des valeurs élevées de conductivité électrique. En effet, les minéraux présents dans le liquide HTC sont issus de la déminéralisation de la biomasse par solvatation acide *via* l'acide acétique généré au cours de l'HTC des GOS. Alors une élimination et transfert importants de ces minéraux dans le liquide HTC augmente, par conséquent, sa conductivité électrique.

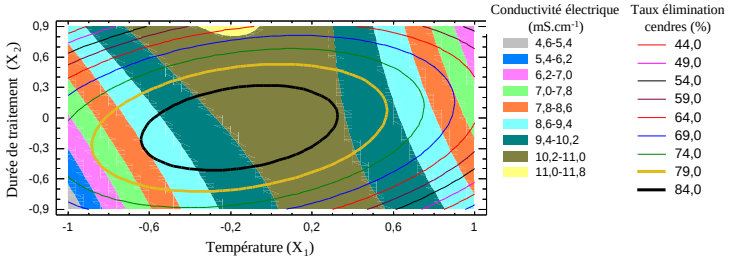


Figure III-13: Surface de réponse de mesure de conductivité électrique superposée avec les résultats du plan de taux d'élimination des cendres

Résumé des résultats d'analyse du liquide HTC

L'analyse du liquide issu de l'HTC des GOS-B sous différentes conditions de température et de durée de traitement a été réalisée par l'application du plan de Doehlert. Les résultats montrent que la majorité des modèles donne une bonne description de l'effet des facteurs étudiés sur la nature du liquide HTC. Le tableau III-3 résume les résultats du plan de Doehlert de l'étude de l'effet d'augmentation de T et de t sur l'analyse du liquide HTC.

Tableau III-3: Synthèse des résultats du plan de Doehlert de l'effet d'augmentation de la température et de la durée de traitement sur les résultats d'analyse du liquide HTC

Augmentation	COT ($mg.L^{-1}$)	Sucres ($mg.L^{-1}$)	Furfurals ($mg.L^{-1}$)	5-HMF ($mg.L^{-1}$)	Polyphénols totaux ($mg.L^{-1}$)
Température	–	–	–	P	+
Durée de traitement	–	–	–	P	+
	Acide formique ($mg.L^{-1}$)	Acide acétique ($mg.L^{-1}$)	pH	Indice d'acidité ($mg.L^{-1}$)	Conductivité électrique à 25°C ($mS.cm^{-1}$)
Température	P	+	–	+	P
Durée de traitement	–	+	–	+	+

+: effet positif; –: effet négatif; P: effet parabolique; COT: Carbone Organique Total

La fraction des composés organiques dans le liquide HTC dépend de la stabilité thermique, au cours du procédé HTC, des polymères constituants la biomasse. Au début de traitement hydrothermal, l'hémicellulose est solubilisée et décomposée en composés organiques solubles dans la phase liquide. Ce phénomène explique les concentrations élevées de COT et de sucres dans le liquide HTC produit à un niveau T-t faibles (180°C, 0 min). Le furfural et le 5-HMF sont issus de la décomposition des sucres présents dans le liquide HTC. Une longue durée de traitement produit plus de furfural et la haute température favorise la production de 5-HMF. La lignine est le polymère le plus stable thermiquement dans la structure de la biomasse. Sa décomposition à hautes températures a augmenté la concentration des polyphénols. Le domaine optimal de production d'acide formique et d'acide acétique est à

un niveau 1 (250°C) pour T et −0,866 (0 min) pour t. L'acide de point fort sur le pH et l'indice d'acidité du liquide HTC est l'acide acétique. Nous montrons que le taux d'élimination des minéraux de la biomasse explique les valeurs de la conductivité électrique du liquide HTC qui augmentent.

La nature du liquide HTC a été étudiée dans cette section. Les résultats montrent que le liquide HTC peut contenir 10-17% de la masse totale du carbone contenant dans la biomasse initiale. Ce phénomène explique la demande chimique en oxygène (DCO) élevée (~1,45 $g.L^{-1}$) du liquide HTC lui acquérant un pouvoir polluant interdisant son rejet. En effet, la DCO est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les composés organiques présents dans l'effluent liquide (protocole détaillé dans l'annexe 4). Selon l'article L.1331-10 du code de la santé en France, les rejets d'eaux résiduaires doivent respecter les valeurs limites de pH (5,5-8,5) et de DCO (0,3 $g.L^{-1}$) avant déversement dans le milieu naturel ou dans un réseau d'assainissement collectif. Pour remédier au problème de rejet du liquide HTC, nous avons mis en place et appliqué différents modes de traitement dans la section suivante.

III.2. Traitement du liquide HTC

La problématique de post-traitement du liquide HTC n'a pas été étudiée de manière exhaustive dans la littérature. La plupart des travaux réalisés sur l'HTC de la biomasse sont dédiés à l'élaboration et à la caractérisation de l'hydro-char. L'étude sur le liquide HTC est limitée à son analyse pour identifier la nature et suivre l'évolution des espèces organiques présents dans le liquide HTC en fonction de la nature de la biomasse et des conditions opératoires (Becker et *al.*, 2014; Broch et *al.*, 2013; Hoekman et *al.*, 2011; Reza et *al.*, 2014a, 2015). En vue d'apporter une contribution scientifique au domaine de traitement du liquide HTC, nous mettrons en place et étudions deux modes de traitement dans cette section.

Le premier procédé s'agit d'une évaporation du liquide HTC sous pression réduite. Nous avons choisi ce procédé pour sa simplicité (basses températures, matériels simples) et pour son efficacité à séparer l'huile valorisable du liquide HTC de sa phase aqueuse (eau pure). En s'appuyant sur notre expérience dans la mise en place des dispositifs et la définition des protocoles expérimentaux des procédés hydrothermaux sous pression, nous avons choisi un deuxième procédé de traitement appelé oxydation en voie humide (OVH). En effet, l'OVH est plus adaptée pour traiter les effluents liquides hautement concentrés en COT et en DCO que d'autres techniques de dépollution comme la digestion anaérobique, l'adsorption, l'osmose inverse et la photo-catalyse (Bhargava et *al.*, 2006; Padoley et *al.*, 2012). L'objectif

de cette partie de thèse est de mettre en place les différents procédés de traitement choisis en vue d'étudier leurs efficacités à atténuer les taux de COT et DCO du liquide issu de l'HTC des grignons d'olive. Ainsi d'examiner l'effet des conditions opératoires sur la nature du liquide HTC dans le cas d'OVH.

III.2.1. Évaporation sous pression réduite

Les caractéristiques du liquide HTC (215°C, 30 min, rapport GOS/eau=1/6) sont données dans le tableau III-4. Le procédé de traitement consiste à évaporer le liquide HTC à 80°C sous pression réduite (474 mbar) à l'aide d'un évaporateur rotatif. L'évaporat est collecté et analysé (protocoles détaillés dans l'annexe 4). Les résultats reportés dans le tableau III-4 montrent que l'évaporat contient 2419 $mg.L^{-1}$ d'acide acétique alors que sa concentration en acide formique est détectable mais non-quantifiable par la méthode d'intégration. Les valeurs des concentrations COT et DCO sont 2,4 $g.L^{-1}$ et 0,11 $g.L^{-1}$ respectivement. Ces résultats montrent que le traitement du liquide HTC par évaporation permet de ramener sa DCO en dessous des valeurs limites exigées par la législation (0,3 $g.L^{-1}$). Cependant, l'huile résiduelle constitue actuellement un déchet et demande un travail de recherche pour mettre en œuvre différents procédé de valorisation.

Tableau III-4: Analyse du liquide HTC avant et après son traitement par évaporation

	COT ($g.L^{-1}$)	DCO ($g.L^{-1}$)	pH	Acide formique ($mg.L^{-1}$)	Acide acétique ($mg.L^{-1}$)
Liquide HTC brut	12,4±0,1	1,4±0,1	4,9	698±27	7555±331
Évaporat	2,4±0,1	0,11±0,01	3,7	n.q	2419±13

n.q: détectable mais non quantifiable par la méthode d'intégration

III.2.2. Oxydation en voie humide (OVH)

L'oxydation à chaud (180-315°C) par l'oxygène en milieux aqueux présente des potentialités en tant que procédé de traitement d'effluents liquides concentrés jusqu'à 30 $g.L^{-1}$ en COT avec une DCO comprise entre 30 et 70 $g.L^{-1}$ (Debellefontaine, 2000; Luck, 1999; Riedel et *al.*, 2015; Sève and Antonini, 2000; Stutzenstein et *al.*, 2018). Dans la littérature, plusieurs travaux réalisés sur l'OVH ont rapporté que la réalisation des expériences à hautes pressions (20-150 bars) permet de maintenir l'eau à son état liquide et d'augmenter la concentration d'oxygène dissous dans l'eau (Debellefontaine et *al.*, 1996; Demesa et *al.*, 2017; Luck, 1999). Ce phénomène permet d'accélérer la vitesse des réactions d'oxydation des

composés organiques au cours du procédé OVH. La figure III-14 présente un schéma simplifié de la cinétique d'oxydation des composés organiques au cours du procédé OVH.

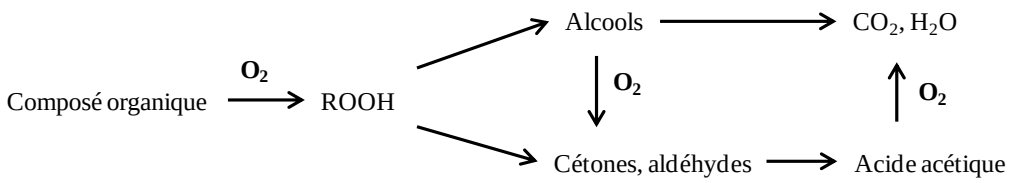


Figure III-14: Schéma simplifié de la cinétique d'OVH des composés organiques (Debellefontaine et *al.*, 1996)

Le mécanisme réactionnel du procédé OVH inclut deux étapes: (1) le transfert de l'oxygène de la phase gazeuse vers la phase liquide, et (2) les réactions chimiques entre l'oxygène solubilisé et les composés organiques présents dans l'effluent liquide (Debellefontaine et *al.*, 1996). Les produits issus de l'OVH de la matière organique sont sans effets néfastes pour l'environnement. Parmi ces produits, l'acide acétique est le principal produit intermédiaire (Keav, 2010; Luck, 1999). Les atomes d'azote sont convertis en ammoniac ou en nitrates, les halogènes en halogénures et le soufre en sulfates. Le stade ultime de la transformation des composés organiques est la création de dioxyde de carbone et de l'eau. L'objectif de cette section est l'étude de l'effet des conditions opératoires du procédé OVH sur l'abattement du taux de COT et de DCO du liquide HTC afin de limiter son pouvoir polluant. L'étude est présentée en deux parties: (1) caractéristiques du liquide HTC et principe expérimental de l'OVH, et (2) effet des conditions opératoires sur le traitement OVH.

III.2.2.1) Caractéristiques du liquide HTC et principe expérimental de l'OVH

Le liquide issu de l'HTC des GOS à 215°C pendant 30 min avec un ratio massique GOS/eau de 1/6 a été utilisé pour réaliser les expériences. Le pH-mètre (Accumet AB150) a montré que le liquide HTC a un pH acide égal à 4,7 favorisant les réactions d'oxydation des composés organiques au cours de l'OVH (Riedel et *al.*, 2015). Les résultats d'analyse du liquide HTC sont montrés dans le tableau III-5 (protocoles détaillés dans l'annexe 4). Les concentrations COT et DCO du liquide HTC sont 20,0 $g.L^{-1}$ et 1,5 $g.L^{-1}$ respectivement. Il contient 1238 $mg.L^{-1}$ d'acide formique et 8276 $mg.L^{-1}$ d'acide acétique. Avant d'effectuer les analyses, le liquide HTC est filtré sur Büchner. Le résidu solide retenu après filtration (Papier Whatman®, 0,45 µm) a été collecté et pesé. Les résultats montrent que le liquide HTC contient moins de 1% de particules solides en suspension. Les protocoles de détermination du pourcentage du liquide HTC en matière sèche (MS) et en matière minérale (MM) sont

présentés dans l'annexe 4. Il est important de noter que la fraction du liquide HTC en MM est calculée en rapportant la masse de cendres obtenues par combustion à la masse de la MS brulée. Les résultats ont montré que le liquide HTC contient 3% de MS dont 25% sont constitués de la MM.

Tableau III-5 : Caractéristiques du liquide HTC

COT ($g.L^{-1}$)	DCO ($g.L^{-1}$)	Acide formique ($mg.L^{-1}$)	Acide acétique ($mg.L^{-1}$)	MS (%)	MM (%)	Particules solides (%)
20,0±0,3	1,54±0,01	1238±30	8276±260	3	25	1

COT: Carbone organique total; DCO: Demande Chimique en Oxygène; MS: Matière sèche; MM: Matière Minérale

- **Mode opératoire de réalisation des expériences OVH**

L'atmosphère oxydant dans le réacteur est l'oxygène issu de la décomposition *in situ* du peroxyde d'hydrogène (35%) qui est introduit, comme suit: $2H_2O_2$ (l) → $2H_2O$ (l) + O_2 (g) (Riedel et *al.*, 2015). Dans la section III.2.2.2.1, les différents protocoles d'ajout d'H_2O_2 au système sont présentés ainsi que leurs effets sur le procédé OVH. Les expériences OVH ont été réalisées dans un réacteur de 250 ml non-agité avec le même dispositif expérimental décrit précédemment dans le chapitre II (figure II-4). L'étanchéité est vérifiée par l'introduction d'azote (50 bars) dans le dispositif expérimental utilisé. Ensuite, le réacteur est ramené à 1 bar par une purge avant de démarrer le programme de chauffe. Dès lors que la température finale de l'OVH est atteinte, la température est maintenue pendant une durée de temps fixée. La pression dans le réacteur n'est pas régulée mais autogène à la pression de vapeur saturante de l'eau et des gaz produits au cours de traitement OVH.

À la fin du palier de température, le refroidissement du réacteur s'effectue en le plaçant dans un bain d'eau afin d'atteindre la température ambiante. La pression (P_{exp}) et la température (T_{exp}) du réacteur sont enregistrées en ligne afin de permettre la quantification des gaz. Les gaz sont stockés dans un sac en attendant leur analyse à l'aide d'une micro-GC (SOLIA4, SRA). Le protocole d'analyse μ-GC ainsi que la méthode de prélèvement et de quantification des gaz produits dans le réacteur de 250 ml non-agité sont détaillés dans l'annexe 3. Les résultats d'analyses ont montré que le gaz issu du traitement OVH du liquide HTC est majoritairement composé de CO_2. Sa concentration varie entre 25% et 52% en fonction des conditions opératoires. L'azote utilisé pour vérifier l'étanchéité du dispositif expérimental constitue 19-33% du gaz collecté. De l'oxygène est également quantifié entre 13-33%. Cet oxygène est issu de la décomposition d'H_2O_2 au cours du procédé OVH.

Le liquide obtenu après filtration est stocké dans un flacon à l'abri de la lumière à 5°C. Le solide retenu est pesé. Ces valeurs sont similaires à celles trouvées pour le liquide HTC non-traité. Ces résultats montrent qu'il n'y a pas de particules solides formées au cours du procédé OVH. La valeur de pH du liquide résiduel de traitement OVH est comprise entre 4,7 et 5,2. Nous avons analysé la concentration en furfural et en sucres (protocoles détaillés dans l'annexe 4) du liquide HTC traité par OVH à 200°C (20 ml H_2O_2, 30 min). Les résultats montrent que leurs concentrations sont très faibles et non détectables par les appareils d'analyses dans le liquide résiduel de traitement OVH.

III.2.2.2) Effet des conditions opératoires sur le traitement OVH

L'étude du procédé OVH pour le traitement du liquide HTC a concerné trois paramètres: la quantité d'H_2O_2 introduite (réactif), la durée de palier de température et enfin le niveau de la température. Les résultats de l'étude de ces effets sont présentés dans la suite de cette section.

III.2.2.2.1) Effet du volume d'H_2O_2 sur le traitement OVH

- **Mise au point du mode opératoire de l'introduction d'H_2O_2**

Afin d'étudier l'effet du volume d'H_2O_2 sur le procédé OVH, nous avons voulu étudié le mode de son ajout c.-à-d. d'H_2O_2 en fonction de divers protocoles d'introduction. Pour cela, nous avons testé trois protocoles dont la température et le volume total d'H_2O_2 ont été fixés respectivement à 200°C et à 20 ml, et en utilisant le liquide issu de l'HTC des GOS à 215°C pendant 30 min avec un ratio GOS/eau de 1/6. Les résultats d'analyses du liquide initial montrent que sa COT est de 22,0 $g.L^{-1}$. Les protocoles testés pour ajouter l'H_2O_2 sont détaillés dans les paragraphes suivants ainsi que leurs effets sur le liquide HTC (tableau III-6).

Tableau III-6: Analyse COT du liquide traité par OVH en fonction du mode d'ajout d'H_2O_2

	Protocole 1	Protocole 2	Protocole 3	
			0 min	30 min
COT (C/C_0*)	0,7	1,0	0,5	0,39

C/C_0*: concentration du liquide résiduel d'OVH/concentration initiale du liquide HTC

Protocole 1: Ce protocole consiste à introduire dans le réacteur 150 ml du liquide HTC à traiter suivi de 20 ml de la solution d'H_2O_2 à température ambiante. Ce dernier est fermé et le programme de chauffe est démarré. La température de consigne du réacteur à 200°C est maintenue pendant 90 min (figure III-15). Les résultats reportés dans le tableau III-6 montrent

que le traitement OVH a diminué de 30% la COT du liquide traité par rapport à sa concentration initiale. La diminution de taux de COT montre que ce mode d'ajout d'H_2O_2 a favorisé la décomposition des composés organiques présents dans le liquide HTC en CO_2 et en H_2O.

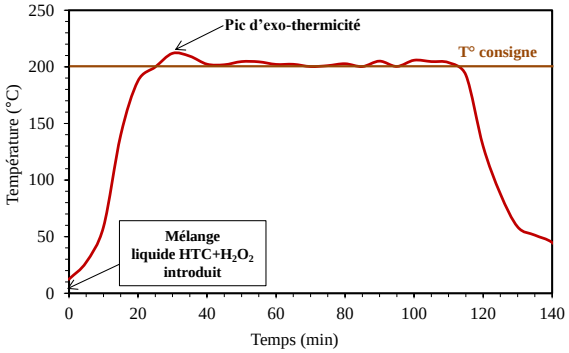


Figure III-15: Profil de température du traitement OVH du liquide HTC (20 ml H_2O_2, 90 min, 200°C) réalisé suivant le protocole 1

<u>Protocole 2:</u> Un volume de 150 ml du liquide HTC est introduit dans le réacteur. Ce dernier est fermé et ensuite chauffé jusqu'à 200°C. Après 30 min de maintien de la température du réacteur à 200°C, 20 ml d'H_2O_2 sont introduits dans le réacteur par une injection à l'aide d'une pompe à cabestan. Après l'injection d'H_2O_2, la température du réacteur est maintenue à 200°C pendant 60 min (figure II-16). Le tableau III-6 montre que le traitement OVH ne montre aucun effet de traitement en termes de réduction de COT. Ce phénomène révèle que les composés organiques ne sont pas oxydés au cours de procédé HTC.

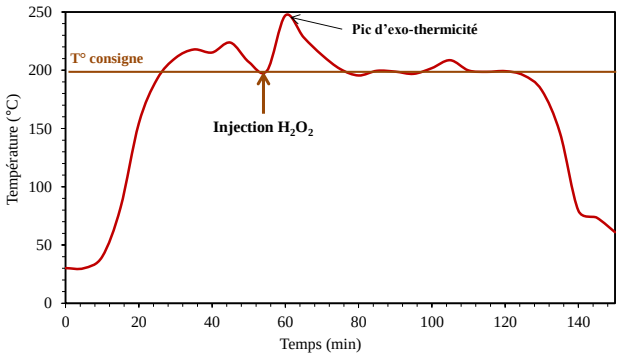


Figure III-16: Profil de température du traitement OVH du liquide HTC (20 ml H_2O_2, 90 min, 200°C) réalisé suivant le protocole 2

<u>Protocole 3:</u> Ce protocole consiste à ajouter l'H_2O_2 au système OVH en deux étapes. La première à température ambiante et la deuxième à 200°C par l'injection de 5 volumes identiques d'H_2O_2. Dans le réacteur batch, 10 ml d'H_2O_2 sont ajoutés à température ambiante

aux 150 ml du liquide HTC. Le mélange est chauffé jusqu'à 200°C. Dès lors que la température de 200°C est atteinte, 10 ml d'H_2O_2 sont introduits dans le réacteur par injection à l'aide d'une pompe à cabestan. L'ajout d'H_2O_2 est effectué par l'injection de 5 volumes identiques d'H_2O_2 (2 ml) avec un laps de temps de 10 min entre 2 injections. Après la dernière injection, nous avons examiné l'effet de deux durées de traitement sur le procédé OVH. La première expérience consiste à refroidir le réacteur à la température ambiante après la dernière injection d'H_2O_2. Ce traitement correspond à une durée de traitement de 0 min. La deuxième expérience consiste à maintenir la température du réacteur à 200°C pendant 30 min après la dernière injection d'H_2O_2. Les résultats reportés dans le tableau III-6 montrent que le traitement a réduit la COT du liquide HTC de 50% pour 0 min et de 61% pour 30 min par rapport à sa concentration initiale. La figure III-17 montre l'effet des injections d'H_2O_2 sur le profil de température de traitement OVH du liquide HTC.

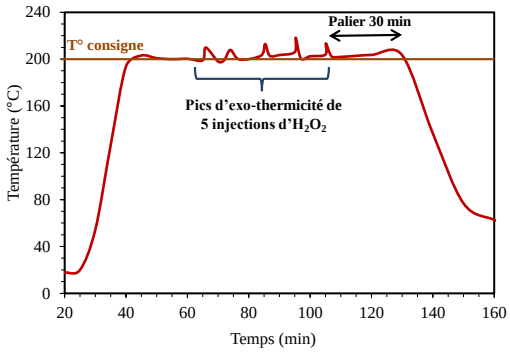


Figure III-17: Profil de température de traitement OVH du liquide HTC (20 ml H_2O_2, 30 min, 200°C) réalisé suivant le protocole 3

La comparaison des résultats d'analyse COT montre que le protocole 3 pendant 30 min est la technique la plus efficace pour ajouter l'H_2O_2 au système OVH. Le mode d'introduction d'H_2O_2 du protocole 3 est donc suivi pour étudier l'effet de la quantité d'H_2O_2 sur le procédé OVH dans la suite de cette section.

- **Effet du volume d'H_2O_2 sur le procédé OVH**

Afin d'étudier l'effet de la quantité d'H_2O_2 sur le procédé OVH, nous avons fixé la température à 200°C et la durée de palier de température à 30 min. Le liquide utilisé est issu de l'HTC des GOS à 215°C pendant 30 min avec un ratio GOS/eau de 1/6. Ses caractéristiques sont présentées dans le tableau III-5. Le volume d'H_2O_2 varie de 10 ml, 20 ml à 25 ml. Ces valeurs représentent les volumes totaux d'H_2O_2 (V_T) pour traiter le liquide HTC.

Ces quantités sont ajoutées en deux volumes identiques ($2\times V_T/2$) au système OVH en suivant le protocole 3. Les étapes de réalisation des expériences sont illustrées par la figure III-18.

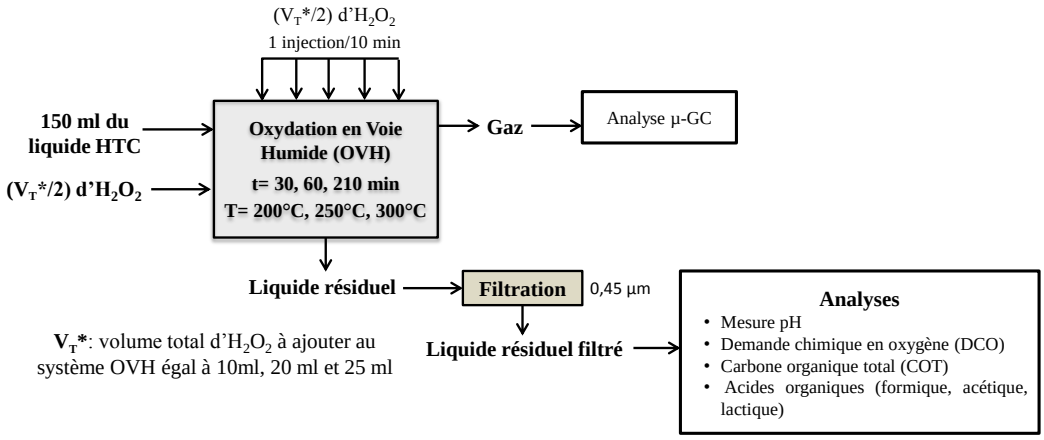


Figure III-18: Étapes de réalisation des expériences OVH pour étudier l'effet des conditions opératoires sur le procédé OVH du liquide HTC

La figure III-19 montre l'effet du volume d'H_2O_2 sur la COT du liquide HTC avant et après traitement OVH. L'augmentation du volume d'H_2O_2 a diminué la COT du liquide HTC et atteint sa valeur minimale de 7 $g.L^{-1}$ à 25 ml.

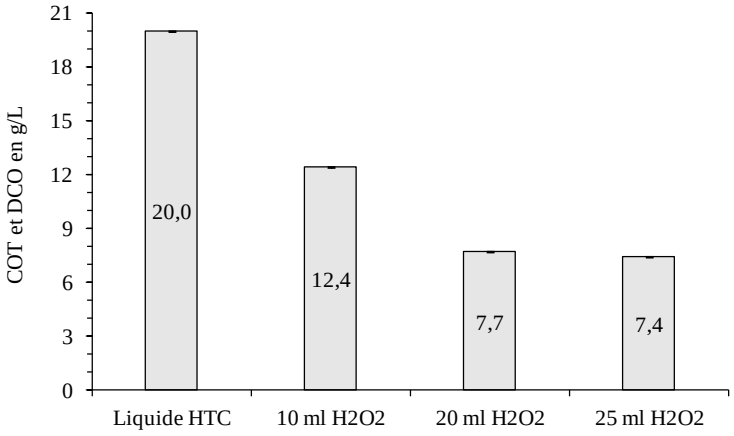


Figure III-19: Effet du volume d'H_2O_2 (30 min, 200°C) sur la COT du liquide HTC

La formation de CO_2 est le stade ultime de la transformation des composés organiques au cours de procédé OVH. La méthode de quantification des gaz est détaillée dans l'annexe 3. La figure III-20 montre que la production de CO_2 a augmenté de 8,5 à environ 16,0 mmol. Ainsi la diminution de la COT couplée à l'évolution du CO_2 montre la capacité du procédé OVH à transformer le carbone présent dans le liquide HTC en CO_2.

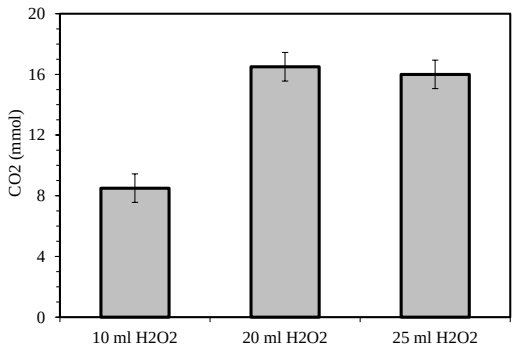


Figure III-20: Effet du volume d'H_2O_2 introduit (30 min, 200°C) sur la production de CO_2

L'analyse des acides organiques du liquide HTC avant et après son traitement OVH permet d'avoir des indications sur la transformation des composés organiques au cours du procédé OVH. Le traitement OVH favorise la décomposition des composés organiques en acides organiques, CO_2 et en H_2O. La concentration de l'acide lactique est très faible dans le liquide HTC avant et après traitement OVH. Sa concentration est détectable mais non quantifiable par la méthode d'intégration. Le même résultat a été trouvé pour l'étude de l'effet de la durée de traitement et de la température sur le procédé OVH du liquide HTC. Par conséquent, seulement les résultats d'analyses d'acides formique et acétique sont présentés dans la suite de la suite de cette section (figure III-21).

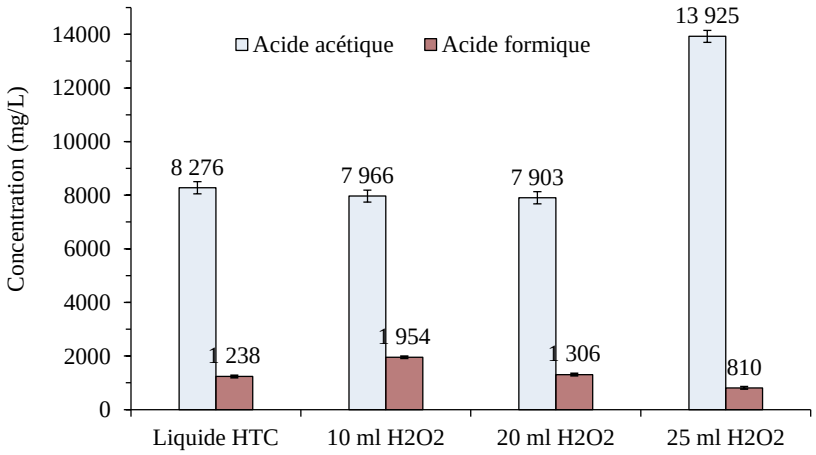


Figure III-21: Effet du volume d'H_2O_2 ajouté (30 min, 200°C) sur la concentration du liquide HTC en acides formique et acétique

Les résultats reportés dans la figure III-21 montrent que l'augmentation du volume d'H_2O_2 a diminué la concentration du liquide HTC traité en acides acétique et formique par leur transformation en CO_2 et H_2O au cours du procédé OVH du liquide HTC (Demesa et *al.*, 2017). L'ajout de 25 ml d'H_2O_2 a diminué la concentration du liquide HTC en acide formique et a augmenté sa concentration en acide acétique. L'ajout d'une quantité importante d'H_2O_2 favorise la décomposition des composés organiques présents dans le liquide HTC en acides

organiques. En effet, la masse du carbone d'acide formique et d'acide acétique représente 78% de la masse totale du COT présent dans le liquide HTC traité par OVH.

L'effet de la quantité d'H_2O_2 ajoutée sur le procédé OVH du liquide HTC a été étudié. Les expériences ont été réalisées à 200°C pendant 30 min. Les résultats ont montré que 20 ml est la quantité optimale d'H_2O_2 à ajouter pour traiter le liquide par OVH. Cette valeur de volume d'H_2O_2 est fixée pour étudier l'effet de la durée de traitement et de la température sur le procédé OVH du liquide HTC dans les sections suivantes.

III.2.2.2.2) Effet de la durée de traitement sur le procédé OVH

La figure III-22 montre l'effet de la durée de traitement sur les résultats d'analyses COT du liquide HTC avant et après son traitement OVH. Pour réaliser les expériences, nous avons fixé la température à 200°C et utilisé le volume optimal d'H_2O_2 égal à 20 ml déterminé précédemment. Le liquide utilisé est issu de l'HTC des GOS à 215°C pendant 30 min avec un ratio GOS/eau de 1/6. Ses caractéristiques sont présentées dans le tableau III-5.

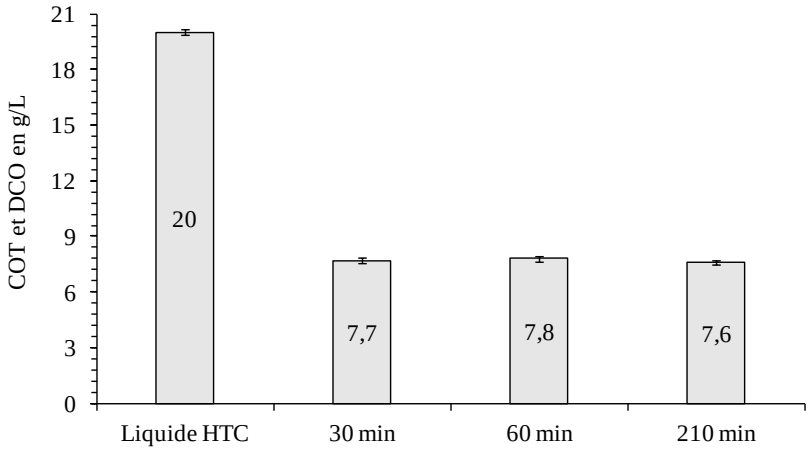


Figure III-22: Effet de la durée de traitement (20 ml H_2O_2, 200°C) sur la COT du liquide HTC

Les résultats reportés dans la figure III-22 montrent que les durées de traitement supérieures à 30 min ont un effet faible sur la réduction de la COT du liquide HTC. Ce résultat est en accord avec les résultats reportés dans la littérature sur l'effet de la durée de traitement sur le procédé OVH (Imbierowicz et *al.*, 2015; Riedel et *al.*, 2015). En effet, les réactions d'OVH des composés organiques présents dans le liquide HTC s'effectuent pendant les 30 premières minutes de traitement. De plus, les durées de traitement longues diminuent l'efficacité d'OVH en favorisant la formation des composés oxydables (Riedel et *al.*, 2015; Stutzenstein et *al.*, 2018).

L'effet de la durée de traitement OVH sur la concentration du liquide HTC en acides organiques a été étudié (figure III-23). La masse du carbone d'acides formique et acétique représente 45% de la masse totale du COT du liquide HTC traité à 30 min et à 60 min. Cette valeur diminue à 41% pour 210 min montrant. Damesa et *al.* (2017) ont rapporté que des durées de traitement OVH longues favorisent la décomposition des acides organiques en CO_2 et en H_2O au cours de procédé OVH.

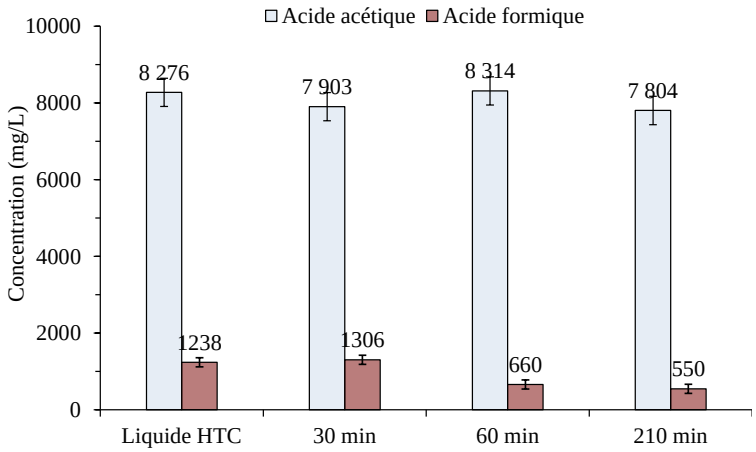


Figure III-23: Effet de la durée d traitement (20 ml H_2O_2, 200°C) sur la concentration du liquide HTC en acides formique et acétique

Les résultats reportés dans la figure III-23 montrent que l'augmentation de la durée de traitement a diminué la concentration du liquide HTC en acide formique. Cette diminution est due à la transformation de l'acide formique en CO_2 et en H_2O *via* des réactions de décarboxylation au cours du procédé OVH. L'augmentation de la durée de traitement a augmenté la production de CO_2 de 16,7 à 20 mmol (figure III-24) alors que la concentration d'acide formique dans le liquide HTC traité a diminué de 1306 à 550 $mg.L^{-1}$.

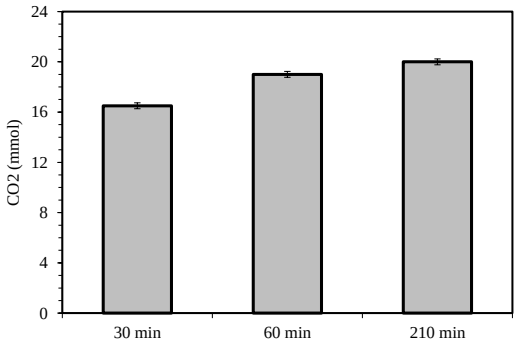


Figure III-24: Effet de la durée de traitement (20 ml H_2O_2, 200°C) sur la production de CO_2

La figure III-23 montre que l'augmentation de la durée de traitement de 30 à 60 min a fait augmenter de 7903 à 8314 $mg.L^{-1}$ la concentration du liquide HTC en acide acétique.

Cette augmentation est due à la décomposition des composés organiques d'un poids moléculaire plus élevé en acide acétique. Pour 210 min, la concentration du liquide HTC en acide acétique a diminué à 7804 mg.L^{-1} à cause de sa transformation en CO_2 et en H_2O.

L'étude de l'effet de la durée de traitement sur le procédé OVH du liquide HTC a été réalisée à 200°C avec l'ajout de 20 ml d'H_2O_2. L'étude a montré que 30 min est la durée de traitement optimale pour traiter le liquide HTC par OVH et est retenu pour étudier l'effet de la température sur le procédé OVH dans la section suivante.

III.2.2.2.3) Effet de la température sur le traitement OVH

La figure III-25 montre l'effet de la température de traitement OVH sur la concentration du liquide HTC en COT. Le volume optimal d'H_2O_2 (20 ml) et la durée de traitement optimale (30 min) déterminés précédemment, sont appliqués pour réaliser les expériences.

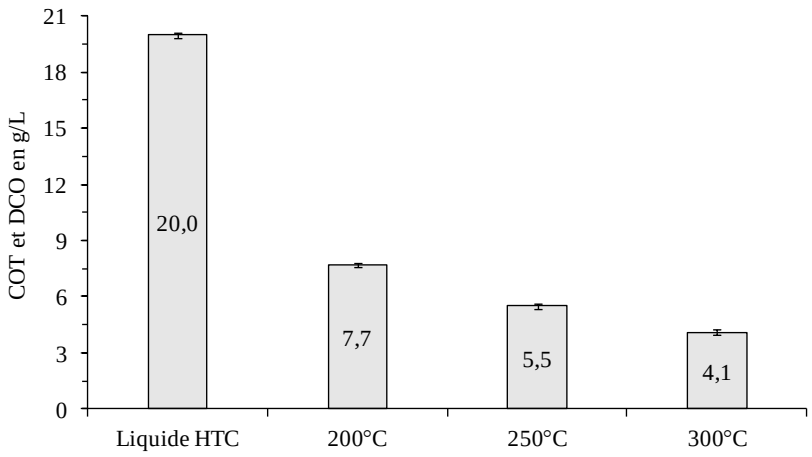


Figure III-25: Effet de la température (20 ml H_2O_2, 30 min) sur la COT du liquide HTC

Les résultats reportés dans la figure III-25 montrent que la température est le paramètre le plus influent sur le procédé OVH comparé à l'effet de la quantité d'H_2O_2 et de la durée de traitement. Le traitement OVH à 200°C et à 250°C a réduit respectivement de 61% et 72% la COT du liquide HTC par rapport à sa concentration initiale. À 300°C, une réduction maximale de 80% de la COT du liquide HTC a été obtenue. Ces résultats montrent que le traitement OVH à 300°C pendant 30 min avec l'ajout de 20 ml d'H_2O_2 maximisent la réduction de la COT du liquide HTC. Ces conditions opératoires ont permis de réduire la DCO du liquide HTC de 1,5 g.L^{-1} à 0,8 g.L^{-1}. Ce phénomène peut être expliqué par la stabilité de l'acide acétique à des températures de traitement OVH inférieures à 320°C (Reidel et *al.* 2015).

La diminution de la concentration COT du liquide HTC est accompagnée d'une augmentation importante de la production de CO_2 (de 16,7 mmol pour 200°C à 27,5 mmol pour 300°C) (figure III-26). Ces résultats montrent que l'augmentation de la température améliore la décomposition des composés organiques en CO_2 et en H_2O au cours de procédé OVH du liquide HTC. Debellefontaine et *al.* (1996) ont rapporté que la solubilité d'oxygène augmente avec l'augmentation de la température à des valeurs supérieures à 250°C. Une fraction élevée d'oxygène dissous dans l'eau améliore à priori l'oxydation des composés organiques au cours de procédé OVH. De plus, l'effet thermique de traitement OVH à des températures élevées favorise la dégradation des composés organiques en substances organiques oxydables. Ces composés sont transformés en CO_2 et en H_2O quand l'H_2O_2 est ajouté au système OVH.

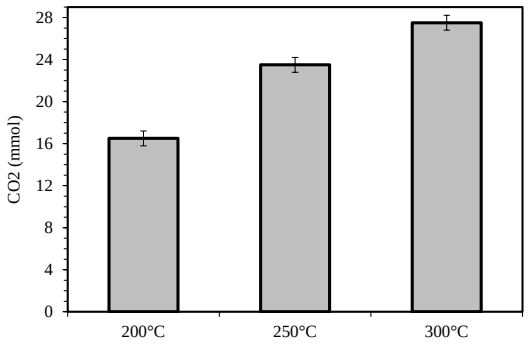


Figure III-26: Effet de la température (20 ml H_2O_2, 30 min) sur la production de CO_2

La figure III-27 montre l'effet de la température sur la concentration du liquide HTC en acides formique et acétique avant et après son traitement par OVH. L'augmentation de la température a engendré une diminution de la concentration du liquide HTC en acide formique indiquant sa disparition du liquide HTC. Ce résultat montre que l'augmentation de la température favorise la transformation de l'acide formique en CO_2 et H_2O. Pour l'acide acétique, sa concentration augmente de 7903 à 7997 $mg.L^{-1}$ lorsque la température monte de 200°C à 250°C. En revanche, sa concentration à 300°C a diminué à 7799 $mg.L^{-1}$. La masse du carbone de l'acide acétique représente 76% de la masse totale de COT du liquide HTC traité à 300°C montrant que l'acide acétique représente la source principale de COT resté dans le liquide HTC. Luck (1999) a rapporté que l'acide acétique est stable au cours du procédé OVH en raison du radical ethoxylé ($O–CH_3$) et son élimination complète nécessite de traiter le liquide HTC à des températures supérieures à 320°C.

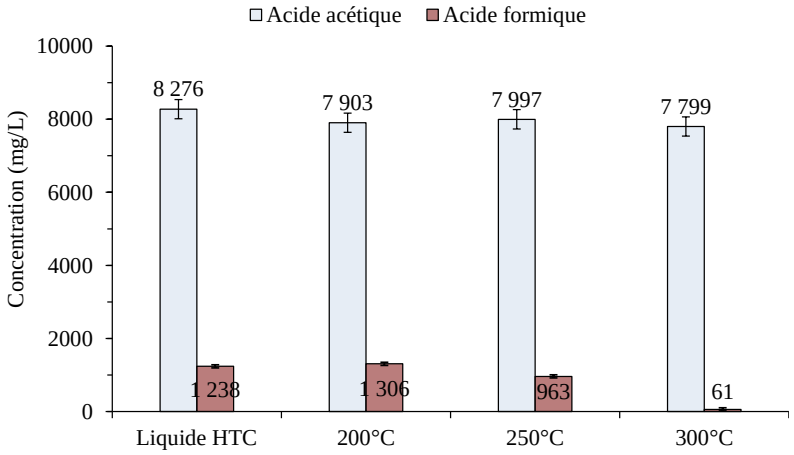


Figure III-27: Effet de la température (20 ml H_2O_2, 30 min) sur la concentration du liquide HTC en acides formique et en acide acétique

Résumé des résultats de traitement OVH du liquide HTC

Dans cette section, le traitement du liquide HTC par le procédé d'oxydation en voie humide (OVH) a été mis au point. L'ajout d'H_2O_2 au système OVH en deux étapes avec 30 min de palier de température est le protocole le plus efficace pour traiter le liquide HTC. La température est le paramètre le plus influent sur le procédé OVH par rapport à l'effet du volume d'H_2O_2 et de la durée de traitement. L'augmentation des paramètres étudiés augmente la réduction de la COT du liquide HTC. Le traitement OVH à 300°C pendant 30 min avec l'ajout de 20 ml d'H_2O_2 maximise la réduction de la COT du liquide HTC (80%). En effet, la stabilité d'acide acétique empêche l'élimination totale de la COT du liquide HTC. Sous ces conditions, la concentration DCO du liquide résiduel du procédé OVH (0,8 $g.L^{-1}$) est supérieure à la valeur limite de rejet (0,3 $g.L^{-1}$). Pour pouvoir intégrer efficacement et faiblement l'OVH dans le procédé HTC, il est nécessaire d'apporter d'améliorer sa capacité à atténuer le taux de DCO du liquide HTC en dessous des valeurs limites exigées par législation autorisant son rejet. Des tests de traitement OVH à des températures supérieures à 320°C peuvent être réalisés pour éliminer totalement l'acide acétique. L'ajout des catalyseurs (Fe, Mn, Cu) et l'utilisation d'un système d'agitation peuvent aussi avoir un effet positif les performances d'OVH à traiter le liquide HTC.

Conclusions du chapitre III

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons analysé l'effet des conditions opératoires sur la nature du liquide issu de l'HTC des GOS par l'application du plan de Doehlert. Les analyses effectuées sur le liquide HTC ont montré une sensibilité à la variation

de la température et de la durée de traitement. Le liquide HTC produit à un niveau T-t faibles (180°C, 0 min) est concentré en COT et en sucres. La formation de furfural et de 5-HMF dépend de niveau de T et de t. La concentration des polyphénols est élevée à hautes température. L'acidité du liquide HTC dépend principalement de sa concentration en acide acétique et sa conductivité électrique du taux d'élimination des minéraux. Les résultats des analyses ont montré que le liquide HTC contient une fraction du carbone de la biomasse initiale lui acquérant une valeur de DCO supérieure à la norme Française de rejet d'eaux résiduaires. Pour contribuer au domaine de traitement du liquide HTC peu étudié dans la littérature, nous avons testé deux procédés de traitement du liquide HTC en vue d'atténuer son pouvoir polluant et d'examiner l'effet des conditions opératoires d'OVH sur la nature du liquide HTC. Les deux procédés sont l'évaporation sous pression réduite et l'oxydation en voie humide (OVH). Les conditions optimales d'OVH pour traiter le liquide HTC sont 300°C pendant 30 min avec l'ajout de 20 ml d'H_2O_2 maximisant la réduction de la COT à 80%. Le procédé d'évaporation a ramené la DCO du liquide HTC en dessous de la limité exigée par la législation autorisant son rejet alors que la valeur DCO du liquide résiduel du traitement OVH est supérieure. L'OVH peut être amélioré par la réalisation d'une étude paramétrique plus approfondie. Néanmoins, l'huile résiduelle est actuellement le déchet du procédé d'évaporation et sa mise en œuvre en différents procédés de valorisation mérite un travail de recherche.

À ce niveau de manuscrit, nous avons montré que le procédé HTC est une technologie attirante de valorisation énergétique de la biomasse à fort taux d'humidité. En effet, les hydro-chars produits représentent un alternatif prometteur de combustibles fossiles solides. Par contre, la réalisation du procédé HTC nécessite un apport d'énergie pour élaborer l'hydro-char et pour traiter le liquide HTC. Afin d'évaluer l'efficacité énergétique et connaitre si l'HTC est source d'énergie, nous allons estimer son bilan énergétique dans le chapitre suivant.

Chapitre IV :

Bilan énergétique du procédé HTC

La majorité des travaux réalisés dans la littérature évalue les performances du procédé HTC en se basant sur le rendement énergétique, qui englobe deux critères: le rendement massique en hydro-char et le rapport de densification énergétique de l'hydro-char. En revanche, peu d'informations relatives au bilan énergétique du procédé HTC sont disponibles, pour montrer l'atout énergétique du traitement de la biomasse à fort taux d'humidité par HTC.

L'HTC permet de travailler sur de la biomasse humide (70-85%), contrairement aux procédés thermochimiques secs, qui nécessitent une étape de séchage consommatrice d'énergie (1821 MJ par 1 kg de grignons d'olive humides à 70%). L'absence de l'étape de séchage, permet au procédé HTC de consommer moins d'énergie que les procédés thermochimiques secs, pour traiter la biomasse humide. En fonction des conditions opératoires, le gain de la consommation énergétique du traitement de la biomasse humide (70%) par HTC, peut atteindre 57% par rapport à son traitement par torréfaction d'après (Benavente et *al.*, 2015).

Cependant dans la littérature, la plupart des travaux se focalise sur l'évaluation de la consommation énergétique du procédé HTC mais sans établir le bilan énergétique de la conversion HTC de la biomasse. De plus, la consommation énergétique du procédé de traitement du liquide HTC pour réutilisation n'a pas été étudié de manière exhaustive (Benavente et *al.*, 2015; Yan et *al.*, 2017). L'objectif de ce chapitre IV est d'estimer le bilan énergétique du procédé HTC globalement afin d'identifier les paramètres les plus influents sur ce bilan. Ce chapitre IV est constitué de deux parties: (1) découpage du procédé en opérations unitaires et bilans énergétiques, et (2) résultats des calculs du bilan énergétique du procédé HTC des grignons d'olive secs.

IV.1. Analyse du bilan énergétique du procédé HTC

Afin d'analyser le bilan énergétique, le procédé HTC peut être découpé en plusieurs étapes (figure IV-1), comme suit: (1) chauffage et maintien du système HTC à la température de traitement (E_1), (2) refroidissement du réacteur à température ambiante, (3) libération et analyse des gaz HTC, (4) séparation du mélange liquide/solide, (5) séchage de l'hydro-char humide (E_2), et (6) traitement du liquide HTC (E_3). Dans ce découpage, nous pouvons repérer trois opérations consommatrices d'énergie. Ces trois opérations sont: E_1 pour l'étape 1; E_2 pour l'étape 5 et enfin E_3 pour l'étape 6. Dans le cas d'évaporation, le PCS d'huile résiduelle est mesuré pour en évaluer sa valeur énergétique en combustion.

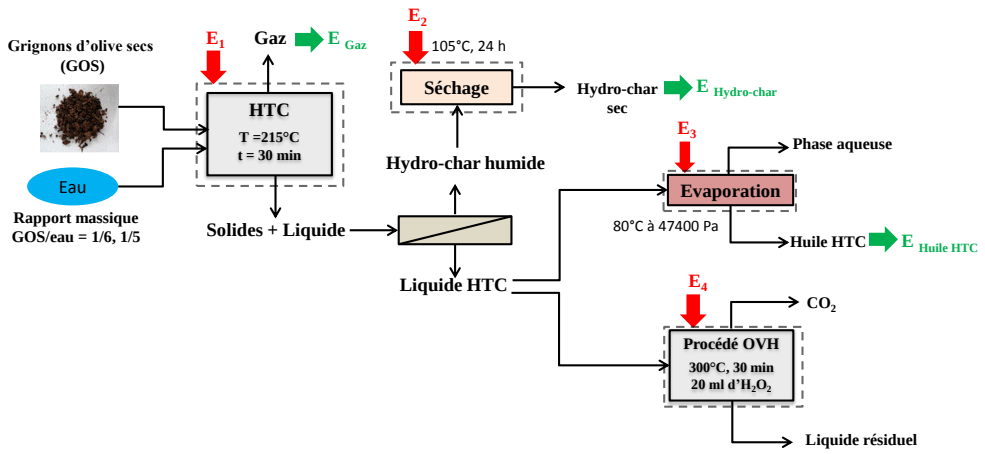


Figure IV-1: Étapes et besoins énergétiques du procédé HTC des GOS

La consommation énergétique du procédé HTC est la somme des énergies consommées E_1, E_2 et E_3. L'HTC permet de décomposer la biomasse en hydro-char, en huile HTC et en gaz valorisables énergétiquement par combustion. La somme des énergies issues de ces produits représente une énergie exploitable. Le bilan global de ces deux énergies permet de connaitre si l'HTC est source d'énergie.

Le bilan énergétique du procédé HTC se traduit par l'équation suivante (1) et est réalisé sur une base 1 kg de GOS secs.

$$\text{Bilan énergétique du procédé HTC} = \text{Énergie exploitable issue des produits HTC} - \text{Consommation énergétique du procédé HTC} \quad (1)$$

IV.1.1. Énergie exploitable issue des produits HTC

On considère que l'énergie exploitable est obtenue par combustion directe des trois produits de l'HTC. L'énergie exploitable est calculée à l'aide de l'équation 2:

$$\text{Energie exploitable issue des produits HTC} = \text{Energie}_{\text{Hydro-char}} + \text{Energie}_{\text{Huile HTC}} + \text{Energie}_{\text{Gaz}} \quad (2)$$

Pour chaque produit, l'énergie est calculée suivant l'équation (3).

$$\text{Énergie}_i\,(\text{MJ/kg}_{\text{GOS secs}}) = \text{PCS}_i \times \frac{m_i}{m_1} \quad (3)$$

PCS_i : Pouvoir Calorifique Supérieur ($MJ.kg^{-1}$) de l'hydro-char, d'huile HTC ou du gaz

m_i : masse (kg) de l'hydro-char, d'huile HTC ou du gaz

m_1 : masse (kg) des GOS secs en base sèche

IV.1.2. Consommation énergétique du procédé HTC

La consommation énergétique du procédé HTC est la somme des énergies consommées pour chauffer et maintenir le système HTC à la température de traitement (E_1), pour sécher l'hydro-char (E_2) et pour traiter le liquide HTC (E_3). L'énergie consommée pour séparer le mélange solide/liquide par filtration est faible. Cette énergie est négligée dans le calcul de la consommation énergétique du procédé HTC comme aussi adopté dans les travaux de Benavente et *al.* (2015).

$$\text{Consommation énergétique du procédé HTC} = E_1+E_2+E_3 \quad (4)$$

Le tableau IV-1 présente les valeurs de l'enthalpie de vaporisation de l'eau et de la chaleur spécifique de l'eau et des matériaux qui sont utilisées dans les calculs. Le protocole de mesure de la chaleur spécifique des GOS et de l'hydro-char est présenté dans l'annexe A.2.

Tableau IV-1: Enthalpie de vaporisation de l'eau et chaleur spécifique des matériaux et de l'eau

Chaleur spécifique ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$) à 1 bar						**ΔH Vaporisation de l'eau**	
Eau				GOS secs	Hydro-char		
20°C	80°C	100°C	215°C			1 bar	474 mbar
4,18	4,20	4,21	4,55	1,1	1,1	2257 $kJ.kg^{-1}$	2308 $kJ.kg^{-1}$

- **(E_1) :** Énergie consommée pour chauffer le système HTC

La consommation énergétique pour le chauffage du système HTC inclut les énergies dépensées pour (1) chauffer l'eau ajoutée aux GOS et l'eau d'humidité résiduelle des GOS, pour (2) chauffer les GOS secs sans leur taux d'humidité résiduelle de ~7%, plus (3) les pertes thermiques. Pendant le palier, la température du système HTC peut diminuer en dessous de sa valeur consigne à cause des pertes thermiques d'énergie. L'énergie électrique consommée pour maintenir la température du système HTC pendant le palier à 215°C a été mesurée à l'aide d'un Wattmètre. Cette énergie correspond aux pertes thermiques d'énergie et sa valeur est d'environ de ~$1,7\times10^{-1}$ $MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$. Cette valeur étant faible, nous avons décidé de la considérer comme négligeable. L'énergie consommée pour chauffer la masse du réacteur dépend de sa nature ce qui complique son évaluation, et par conséquent, l'estimation du bilan énergétique du procédé HTC.

$$E_1(MJ/kg_{GOS\ secs})=m_1\times\int_{T_1}^{T_2} Cp_{GOS\ bruts}.dT + m_2\times\int_{T_1}^{T_2} Cp_{eau}(T).dT \quad (5)$$

m_1 : masse (kg) des GOS secs en base sèche

m_2 : masse (kg) de l'eau ajoutée et de l'eau d'humidité résiduelle contenant dans les GOS

T_1 : Température initiale égale à 20°C

T_2 : Température de travail HTC égale à 215°C

$Cp_{eau}(T)$: Capacité calorifique de l'eau ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$) en fonction de la température

$Cp_{GOS\ bruts}$: Capacité calorifique des GOS bruts (1,1 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)

- **(E_2) :** Énergie consommée de séchage l'hydro-char

En sortie du réacteur, l'hydrophobicité élevée de l'hydro-char facilite sa séparation de la phase liquide avec une simple filtration permettant d'éviter un séchage thermique consommateur de l'énergie (Parshetti et *al.*, 2013b; Benavente et *al.*, 2015; Wilk and Magdziarz, 2017; Hitzl et *al.*, 2015). La consommation énergétique de l'étape de séchage inclut (1) l'énergie consommée pour chauffer l'hydro-char sec et l'eau d'humidité de l'hydro-char humide, et (2) l'enthalpie de vaporisation de l'eau (Eq. (6)).

$$E_2(MJ/kg_{GOS\ secs}) = m_3 \times \left[\int_{T_1}^{T_3} Cp_{eau}(T).dT + \Delta H_{Vaporisation} \right] + m_4 \int_{T_1}^{T_3} Cp_{Hydro\text{-}char\ sec}.dT \quad (6)$$

m_3 : masse (kg) de l'eau d'humidité contenant dans l'hydro-char humide

m_4 : masse (kg) de l'hydro-char sec;

$Cp_{eau}(T)$: Capacité calorifique de l'eau en fonction de la température ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)

$Cp_{hydro\text{-}char}$: Capacité calorifique de l'hydro-char (1,1 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)

$\Delta H_{Vaporisation}$: Enthalpie de vaporisation de l'eau (1 bar, 2257 $kJ.kg^{-1}$)

T_1 : Température initiale égale à 20°C

T_3 : Température d'évaporation de l'eau égale à 100°C

- **(E_i) :** Énergie consommée pour traiter le liquide HTC

Pour traiter le liquide HTC, nous avons appliqué l'évaporation sous pression réduite et l'oxydation en voie humide (OVH) précédemment décrits dans le chapitre III. On considère que l'énergie consommée pour traiter le liquide HTC par évaporation inclut l'énergie consommée pour chauffer le liquide HTC plus l'enthalpie de vaporisation de l'eau (Eq. (7)).

$$E_3(MJ/kg_{GOS\ secs})=m_5\times\left[\int_{T_1}^{T_4} Cp_{eau}(T).dT+\Delta H_{Vaporisation}\right] \quad (7)$$

La consommation énergétique du procédé OVH est l'énergie dépensée pour chauffer le liquide HTC jusqu'à la température du traitement OVH (Eq. (8)). En effet, nous avons considéré l'énergie consommée correspond aux pertes thermiques durant le palier de température du traitement OVH comme négligeable dans l'équation 8. Nous estimons la chaleur spécifique de l'eau à 5,75 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$ à 300°C pour calculer E_4.

$$E_4(MJ/kg_{GOS\ secs})=m_5\times\int_{T_1}^{T_5} Cp_{eau}(T).dT \quad (8)$$

m_5 : masse (kg) du liquide HTC car la fraction d'huile HTC (< 3%) est négligée devant la quantité du liquide HTC

$Cp_{eau}(T)$: Capacité calorifique de l'eau ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$) en fonction de la température

$\Delta H_{Vaporisation}$: Enthalpie de vaporisation de l'eau sous pression réduite (474 mbar, 2308 $kJ.kg^{-1}$)

T_1 : Température initiale égale à 20°C

T_4 : Température d'évaporation de l'eau sous pression réduite (80°C à 474 mbar)

T_5 : Température optimale d'OVH déterminée dans le chapitre III égale à 300°C

Dans cette section, les équations de calcul du bilan énergétique du procédé HTC ont été détaillées. Pour calculer le bilan énergétique du procédé HTC, les produits issus de l'HTC des GOS sont quantifiés et analysés. Dans la section suivante, le dispositif expérimental utilisé pour la réalisation des expériences HTC, est présenté.

IV.2. Réalisation des expériences HTC

Un réacteur de 250 ml non-agité a été utilisé pour disposer des quantités suffisantes en huile HTC et en gaz pour calculer les bilans matière et énergétique des expériences. 150±0,01 g et 180±0,01 g sont ajoutés aux 30±0,01 g de grignons d'olive pour obtenir les rapports massiques biomasse/eau prévus (1/6 et 1/5). Le protocole suivi pour la réalisation des expériences HTC est décrit dans la section II.2 du chapitre II. L'hydro-char humide est séché à 105°C pendant 24 h et son PCS est mesuré. Les gaz produits sont stockés dans un ballon en verre et analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) (protocole détaillé dans l'annexe 3). Les résultats d'analyse CPG montrent que le gaz HTC est majoritairement

composé de CO_2 (~95%) avec une faible fraction en CO (3%). Ces résultats sont conformes avec ceux trouvés dans le chapitre II.

Le traitement du liquide HTC a été étudié dans le chapitre III. Pour traiter le liquide HTC, nous avons appliqué le procédé d'évaporation sous pression réduite et l'oxydation en voie humide (OVH). L'évaporat et le liquide résiduel du traitement OVH ont été récupérés et leurs taux DCO et COT ont été analysés. La comparaison des résultats a montré que l'évaporation sous pression réduite est plus efficace que l'OVH pour traiter le liquide HTC car elle permet d'atténuer sa DCO en dessous des valeurs exigées par la législation autorisant le rejet d'eaux usées dans le milieu naturel ou dans un réseau d'assainissement collectif. C'est pourquoi dans la suite de ce chapitre, les bilans matière et énergétique sont évalués en intégrant le procédé d'évaporation sous pression réduite dans le procédé HTC.

La conversion HTC des GOS a été réalisée dans le dispositif expérimental décrit. Les produits solide, liquide et gazeux ont été quantifiés et analysés. Les résultats de calculs du bilan énergétique des expériences HTC sont présentés dans la section suivante.

IV.3. Bilan énergétique du procédé HTC

Les résultats de calculs du bilan énergétique du procédé HTC des GOS réalisé à 215°C pendant 30 min avec un ratio massique GOS/eau de 1/6 sont présentés dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2: Bilan énergétique du procédé HTC des GOS (30 min, 215°C, ratio = 1/6)

	Entrants				**Bilan énergétique du procédé HTC**			
	GOS		Eau		Énergies consommées ($MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$)			
	Bruts	Séchés	Ajoutée aux GOS	Humidité GOS	E_1	E_2	E_3	**Total**
Masse (kg) $\times 10^{-3}$	30,0	27,8	180,0	2,2	6,8	2,8	13,8	23,4
PCS ($MJ.kg^{-1}$)	/	22,5	/	/	Énergies exploitables ($MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$)			
	Sortants				$E_{Hydro\text{-}char}$	$E_{Huile\ HTC}$	E_{Gaz}	**Total**
	Hydro-char sec	Huile	Gaz	Liquide HTC	18,9	2,0	$3{,}0\times10^{-3}$	20,9
					Balance énergétique ($MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$)			
Masse (kg) $\times 10^{-3}$	18,6	3,3	0,4	149,2	Avec évaporation du liquide HTC		Sans évaporation du liquide HTC*	
PCS ($MJ.kg^{-1}$)	28,2	17,4	9×10^{-5}	/	**-2,5**		**+9,3**	

* : E_3 et l'énergie exploitable issue d'huile HTC n'ont pas été considérées dans les calculs du bilan.

Pour ces conditions expérimentales, les résultats montrent que la balance énergétique est négative (−2,5 $MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$). Ce résultat montre que l'énergie exploitable issue des

produits de l'HTC des GOS, ne couvre pas la consommation énergétique du procédé HTC. L'énergie exploitable de l'hydro-char avec un PCS de 28,2 $MJ.kg^{-1}$ produit 18,9 $MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$ représentant environ ~90% de l'énergie exploitable totale issue des produits de l'HTC des GOS. Quant à l'huile, récupérée par évaporation du liquide HTC, son énergie exploitable est de 2 $MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$ pour un PCS de 17,4 $MJ.kg^{-1}$. L'énergie issue du gaz HTC est faible (3×10^{-3} $MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$) car le gaz est incombustible, principalement composé de CO_2 (~95%).

La consommation énergétique du procédé HTC est de 23,4 $MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$. La consommation électrique pendant le palier de température montre que les pertes thermiques ($1,7\times10^{-3}$ $MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$) sont négligeables devant l'énergie dépensée pour chauffer le système HTC E_1 (6,8 $MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$). Ce résultat confirme la suppression du terme des pertes thermiques dans l'équation 5. L'énergie consommée E_2 de séchage de l'hydro-char, dont le taux d'humidité est d'environ ~61% après sa filtration, est de l'ordre de 2,8 $MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$. L'utilisation d'un filtre presse pourrait diminuer le taux d'humidité des hydro-chars, par conséquent, moins d'énergie est consommée pour son séchage (Benavente et *al.*, 2015).

Le traitement du liquide HTC par évaporation sous pression est un procédé hautement consommateur de l'énergie. Il représente ~59% (13,8 $MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$) de la consommation énergétique totale du procédé HTC des GOS. Le tableau IV-2 montre que le bilan énergétique est positif et de valeur de +9,3 $MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$ si nous ne prenons pas en compte le traitement du liquide HTC par évaporation dans les calculs du bilan énergétique.

Le tableau IV-2 montre que les énergies consommées, E_1 et E_3, représentent 88% de la consommation énergétique totale du procédé HTC. Les équations 5 et 7 montrent que E_1 et E_3 dépendent du ratio de l'eau par rapport aux GOS des expériences HTC (6 g d'eau pour 1 g de GOS). L'énergie consommée pour chauffer le système HTC, E_1, dépend de la quantité de l'eau ajoutée aux GOS ainsi que pour E_3.

L'application des équations, détaillées précédemment, permettent d'estimer théoriquement les énergies consommées E_1 et E_3 en fonction du ratio eau/biomasse. La figure IV-2 montre leur évolution en fonction du rapport massique GOS/eau. Il est important de noter que l'énergie consommée pour sécher l'hydro-char humide (E_2) est considérée constante (2,8 $MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$). En effet, les résultats du chapitre II ont montré que l'augmentation du ratio eau/biomasse a un effet faible sur le taux d'humidité de l'hydro-char (55±1%) après sa filtration. L'énergie issue du gaz HTC est faible (3×10^{-3} $MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$). Donc seule la valeur de l'énergie exploitable de l'hydro-char et d'huile HTC, est présentée dans la figure IV-2. Elle

a été considérée comme constante. En effet, nous avons vue dans le chapitre II que le rapport massique GOS/eau est peu influent.

La figure IV-2 montre que l'augmentation du rapport massique GOS/eau diminue les énergies consommées E_1 et E_3. Cette diminution est expliquée par la diminution de la quantité de l'eau ajoutée aux GOS pour réaliser les expériences HTC. Ces résultats montrent que les énergies consommées pour chauffer le système HTC et traiter le liquide HTC, dépendent du ratio eau/GOS.

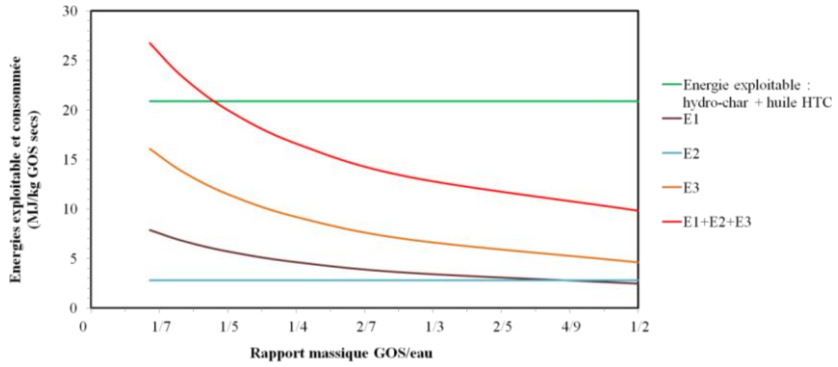


Figure IV-2: Énergie exploitable et énergies consommées E_1 et E_3 estimées en fonction du rapport massique GOS/eau

L'énergie E_1 est dépensée pour chauffer le système HTC jusqu'à 215°C. Cette énergie pourrait être récupérée pendant la phase de refroidissement du système HTC. La figure IV-2 montre que cette énergie (~E_1) pourrait couvrir la consommation énergétique de l'étape de séchage de l'hydro-char humide (E_2) à la fin de l'étape de filtration. L'intersection de la courbe de l'énergie exploitable et de la consommation énergétique (E_1+E_2+E_3) indique que la balance énergétique du procédé HTC est égale à 0. Pour mieux visualiser l'estimation du bilan énergétique du procédé HTC, le bilan global de l'énergie exploitable et des énergies E_1, E_2 et E_3, présentées sur la figure IV-2, a été calculé. La figure IV-3 présente l'estimation du bilan énergétique du procédé HTC en fonction du rapport massique GOS/eau.

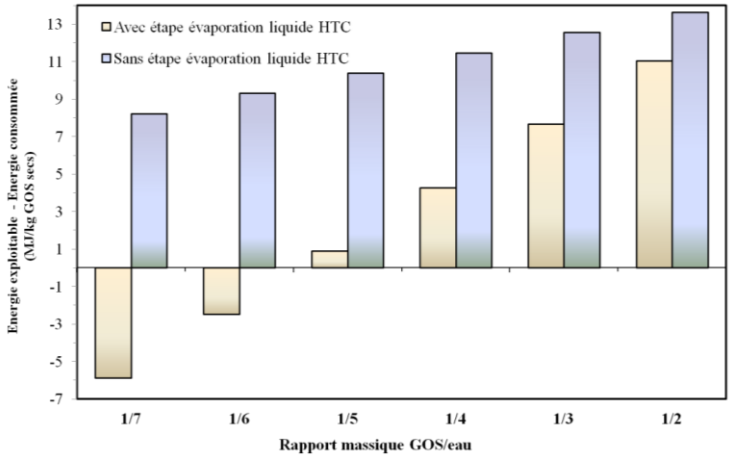


Figure IV-3: Estimation du bilan énergétique du procédé HTC en fonction du rapport massique GOS/eau

La figure IV-3 montre qu'un rapport massique GOS/eau égal à 1/2 maximise la balance énergétique du procédé HTC dans les deux cas c.-à-d. avec ou sans le procédé d'évaporation du liquide HTC. Or, nous avons vu dans le chapitre II que l'utilisation d'un ratio GOS/eau de 1/2 a un effet de parois sur la décomposition des GOS au cours de procédé HTC. C'est pourquoi un rapport massique GOS/eau de 1/3 a été utilisé dans le chapitre II pour modéliser et optimiser le procédé HTC des GOS-B par l'approche des plans d'expériences.

L'estimation du bilan énergétique sans le procédé d'évaporation du liquide HTC montre l'effet énergétique négatif de ce procédé sur le bilan énergétique du procédé HTC. Ce résultat montre que le choix du procédé de traitement du liquide HTC est primordial pour considérer la conversion HTC des GOS comme source d'énergie.

Les résultats reportés dans la figure IV-3 montrent que l'utilisation d'un rapport massique égal à 1/5 permet d'obtenir une balance énergétique positive malgré l'application du procédé d'évaporation pour traiter le liquide HTC. Pour vérifier ce résultat, une expérience a été réalisée avec un ratio 1/5 en diminuant le ratio de l'eau à 150 g pour 30 g de GOS. Les résultats de l'étude de l'effet de diminution du volume d'eau ajouté sur le bilan énergétique du procédé HTC, sont détaillés dans la section suivante.

IV.3.1. Effet du ratio eau/biomasse sur le bilan énergétique du procédé HTC

Les résultats de l'étude de l'effet du ratio eau/GOS sur le bilan énergétiques du procédé HTC, sont reportés dans le tableau IV-3. Les résultats montrent que la diminution de l'eau ajoutée aux GOS n'a pas d'effet significatif sur le procédé HTC des GOS. Ce résultat est conforme avec celui obtenu dans le chapitre II sur l'étude de l'effet du rapport massique

GOS/eau sur le procédé HTC des GOS. En effet, la production d'huile HTC (3,2 g) et du gaz (0,5 g) est similaire malgré la diminution de 1/6 à 1/5 du ratio. On remarque une légère augmentation du rendement massique et de PCS de l'hydro-char par rapport l'expérience réalisée avec le ratio 1/6. Ces résultats peuvent être expliqués par la diminution de la proportion solvant (5 g d'eau pour 1 g de GOS) diminuant la solubilisation et la perte du carbone de la phase solide dans la phase liquide au cours du procédé HTC.

Tableau IV-3: Bilan énergétique du procédé HTC des GOS (30 min, 215°C, ratio = 1/5)

	Entrants				**Bilan énergétique du procédé HTC**			
	GOS		Eau		Énergies consommées ($MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$)			
	Bruts	Séchés	Ajoutée aux GOS	Humidité GOS	E_1	E_2	E_3	**Total**
Masse (kg) $\times 10^{-3}$	30,0	27,8	150,0	2,2	5,7	3,0	10,8	19,5
PCS ($MJ.kg^{-1}$)	/	22,5	/	/	Énergies exploitables ($MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$)			
	Sortants				$E_{Hydro\text{-}char}$	$E_{Huile\ HTC}$	E_{Gaz}	**Total**
	Hydro-char sec	Huile	Gaz	Liquide HTC	19,8	1,8	$2,3\times10^{-3}$	21,6
					Balance énergétique ($MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$)			
Masse (kg) $\times 10^{-3}$	19,3	3,2	0,5	117,0	Avec évaporation liquide HTC		Sans évaporation liquide HTC*	
PCS ($MJ.kg^{-1}$)	28,6	15,5	$6,9\times10^{-5}$	/	**+2,1**		**+11,3**	

* : E_3 et l'énergie exploitable issue d'huile HTC n'ont pas été considérées dans les calculs du bilan.

Les résultats reportés dans le tableau IV-3 montrent que le bilan énergétique du procédé HTC est positif (+2,1 $MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$). Cette amélioration du bilan énergétique est essentiellement due à la diminution de la consommation énergétique du procédé HTC. En effet, la consommation énergétique totale du procédé HTC a diminué d'environ ~17%. L'énergie consommée E_1 pour chauffer le système HTC a diminué de 1,1 $MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$. Une diminution de 3 $MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$ pour traiter le liquide HTC a été observée. Pour les deux masses d'eau ajoutée aux GOS, l'énergie consommée E_2 est similaire (~2,9 $MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$) car la quantité d'eau ajoutée aux GOS a un effet faible sur le taux d'humidité de l'hydro-char après filtration. L'augmentation de l'énergie exploitable issue de l'hydro-char a aussi amélioré le bilan énergétique du procédé HTC des GOS. En effet, l'énergie exploitable issue des produits HTC a augmenté de 20,9 $MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$ à 21,6 $MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$ lorsque la masse d'eau ajoutée a diminué de 0,18 kg à 0,15 kg. Ce résultat peut être expliqué par l'effet conjugué de la légère augmentation du rendement massique et du PCS de l'hydro-char. Par conséquent, l'énergie exploitable de l'hydro-char augmente.

Dans cette section, le bilan énergétique a été évalué en intégrant le traitement du liquide HTC par évaporation dans les calculs du bilan énergétique du procédé HTC. Les résultats ont montré que ce bilan dépend fortement du ratio eau/biomasse. Le procédé d'évaporation est l'opération unitaire la plus consommatrice d'énergie du procédé HTC. En s'appuyant sur nos résultats du chapitre III, nous évaluons dans la section suivante le bilan énergétique en intégrant cette fois l'OVH, réalisée sous la température optimale égale à 300°C, dans le procédé HTC. L'objectif est d'examiner l'effet du mode de traitement du liquide HTC sur le bilan énergétique en vue d'avoir un gain énergétique permettant d'améliorer l'efficacité et la fiabilité énergétique du procédé HTC.

IV.3.2. Effet du procédé de traitement du liquide HTC sur le bilan énergétique

Le tableau IV-4 montre les résultats de calculs du bilan énergétique du procédé HTC avec les deux modes de traitement. L'énergie consommée pour réaliser l'OVH du liquide HTC est calculée à l'aide l'équation 8. L'OVH du liquide HTC a diminué l'énergie E_3 de 2,2 $MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$ par rapport à l'évaporation. En effet, l'énergie consommée pour réaliser les expériences OVH inclut le chauffage du système à la température de traitement. L'évaporation nécessaire 2308 $kJ.kg^{-1}$ à 474 mbars en plus pour évaporer l'eau. Pour l'énergie exploitable, la différence de 1,8 $MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$ est due à l'énergie issue de la combustion de l'huile récupérée par l'évaporation du liquide HTC. La comparaison des bilans énergétiques montre que l'OVH permet d'avoir un gain énergétique de 0,4 $MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$ par rapport l'évaporation du liquide HTC. Ce résultat montre une influence faible des modes de traitement étudiés surtout si on prend en considération la capacité de l'évaporation à dépolluer le liquide HTC en dessous des normes exigées pour son rejet contrairement au procédé OVH.

Tableau IV-4: Bilan énergétique du procédé HTC des GOS (30 min, 215°C, ratio = 1/5) avec les différents modes de traitement du liquide HTC

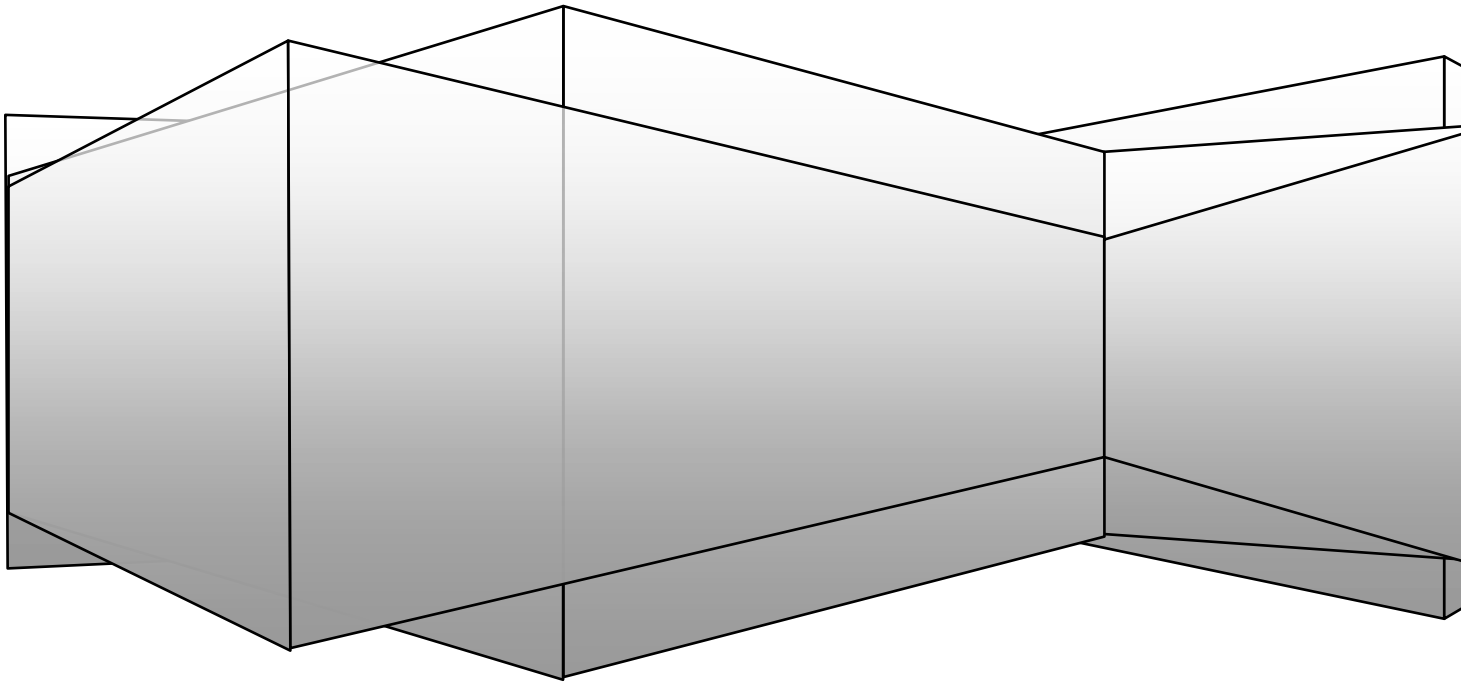
Liquide HTC traité par	Énergies consommées ($MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$)				Énergies exploitables ($MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$)				Bilan énergétique ($MJ.kg^{-1}_{GOS\ secs}$)
	E_1	E_2	E_i	**Total**	$E_{Hydro-char}$	$E_{Huile\ HTC}$	E_{Gaz}	**Total**	
Évaporation	5,7	3,0	10,8	19,5	19,8	1,8	$2,3\times10^{-3}$	21,6	**+2,1**
OVH			8,7	17,3		0		19,8	**+2,5**

E_i : E_3 pour l'évaporation et E_4 pour l'OVH;
*: Énergie exploitable issue d'huile HTC n'a pas été considérée dans le cas d'OVH

Conclusions du chapitre IV

Dans ce quatrième chapitre, le bilan énergétique du procédé HTC a été étudié. La conversion HTC des GOS a été réalisée à 215°C pendant 30 min avec un ratio GOS/eau de 1/6. Dans un premier temps, nous avons intégré l'évaporation du liquide HTC sous pression réduite dans les calculs du bilan énergétique du procédé HTC. Les résultats ont montré que le ratio eau/biomasse est le facteur le plus influent sur le bilan énergétique du procédé HTC. La diminution du rapport massique GOS/eau de 1/6 à 1/5 a diminué de 19% la consommation énergétique totale du procédé HTC et a augmenté de 3% l'énergie exploitable issue des produits HTC permettant au procédé HTC d'avoir un bilan énergétique positif. L'évolution des énergies consommées montre que l'énergie récupérée de la phase de refroidissement du système HTC peut couvrir la consommation énergétique de l'étape de séchage de l'hydro-char humide après filtration. Les différents procédés étudiés pour traiter du liquide HTC n'ont pas un effet significatif sur le bilan énergique du procédé HTC.

Conclusions et perspectives



Conclusions et perspectives

La recherche des sources d'énergie alternatives est un enjeu majeur du 21ème siècle. La biomasse présente une alternative prometteuse aux énergies fossiles comparée à d'autres sources d'énergies renouvelables (éolienne, hydro-électricité, solaire, géothermale) pour de nombreux aspects. Elle n'est pas une source intermittente comme notamment le solaire et l'éolienne (si bien entendu la logistique de son approvisionnement est bien gérée). Elle est carbone neutre (CO_2 dégagé = CO_2 absorbé pour sa croissance) et contient moins de soufre et d'azote que le charbon réduisant l'émission des gaz polluants lors de sa combustion. La conversion thermochimique de la biomasse s'effectue par des procédés secs et hydrothermaux. La carbonisation hydrothermale (HTC) est un procédé de prétraitement de la biomasse (notamment très humide) pour sa valorisation ultérieure. Elle conduit à la production d'un matériau solide carboné (hydro-char) issu de la décomposition de la biomasse en milieu aqueux dans le régime thermodynamique souscritique de l'eau (180-250°C) à faibles pressions (10-40 bars). L'avantage du procédé HTC est sa potentialité à traiter les matériaux organiques humides sans séchage; et donc sa convenance parfaite pour les biomasses à forte teneur en eau. C'est pourquoi la conversion HTC de la biomasse humide permet d'avoir un gain énergétique par rapport à son traitement par un procédé thermochimique sec qui nécessite une étape de séchage consommatrice d'énergie.

L'hydro-char est un matériau carboné similaire au lignite résultant d'un mécanisme réactionnel complexe de décomposition de la biomasse au cours du procédé HTC. L'hydrolyse au début du processus HTC diminue les températures de décomposition des différents polymères constituant la biomasse lignocellulosique. L'effet de carbonisation de l'HTC est alors plus important que celui de la torréfaction sèche (TF) sous les mêmes conditions de température et de durée de traitement. Le résidu issu de la TF contient plus de cendres que la biomasse initiale. Par contre, l'HTC déminéralise la biomasse car sa matière inorganique est soluble dans l'eau souscritique et transférée dans la phase liquide. La désoxygénation de la biomasse s'effectue *via* des réactions de déshydratation et de décarboxylation. Ce phénomène augmente la proportion du carbone au sein de l'hydro-char. Son PCS est similaire à celui des combustibles fossiles solides et supérieur à celui de la biomasse initiale. Une phase gazeuse (CO_2 majoritaire) et une huile, constituée des composés organiques et inorganiques solubles dans la phase liquide, sont aussi des sous-produits de l'HTC. La nature et la composition des produits HTC ainsi que les propriétés de l'hydro-char sont liées à la composition de la biomasse et à l'intensité des conditions opératoires et surtout

à l'effet de la température. Ce dernier paramètre agit en effet sur les propriétés donnant à l'eau son intérêt en tant que solvant, catalyseur et réactif au cours de la conversion HTC de la biomasse. Les propriétés de l'hydro-char lui confèrent une qualité énergétique (teneur en carbone, PCS) convenable pour remplacer les combustible fossiles solides comme la tourbe et le lignite. Qui plus est, la surface riche en groupe oxygéné permet à l'hydro-char d'éliminer les métaux lourds et les colorants dans l'eau. Néanmoins, la valorisation de l'hydro-char comme matériau dépolluant (adsorbant, captage de CO_2) nécessite le développement de sa porosité et de son aire de surface par activation physique et/ou chimique.

Dans le bassin méditerranéen, la production importante de l'huile d'olive génère des millions de tonnes de déchets solides dénommés grignons d'olive. Ces déchets sont constitués de peau, de pulpe et de noyau d'olive. En fonction du mode d'extraction d'huile, les grignons d'olive peuvent contenir jusqu'à 9% d'huile résiduelle et 70% d'humidité. La consommation énergétique élevée de séchage pour exploiter les grignons d'olive freinent leur valorisation. Qui plus est, les grignons d'olive contiennent des composés polluants rendant leur déversement non-contrôlé une source de pollution des sols et de l'eau souterraine dans les régions de production d'huile d'olive. Les travaux de recherche menés dans ce travail se sont focalisés sur la valorisation énergétique des grignons d'olive provenant d'une unité d'extraction d'huile d'olive au Maroc dans le cadre du projet VERA (Valorisation Énergétique des Résidus agricoles) financé par la région Centre-Val de Loire. Ces grignons d'olive ont été préalablement séchés (GOS) à l'air libre. L'objectif de cette étude est la conversion des grignons d'olive *via* le procédé HTC en ressource énergétique solide pour protéger l'environnement et fournir une source d'énergie locale. L'étude entend améliorer la compréhension des relations entre les conditions opératoires du procédé HTC et les performances de l'hydro-char comme source d'énergie. L'évaluation du bilan énergétique du procédé HTC dans cette étude a permis d'identifier les paramètres les plus influents sur ce bilan et de savoir si le procédé HTC est une source fiable d'énergie.

Dans cette thèse, les hydro-chars sont issus de l'HTC des grignons d'olive provenant d'une unité semi-industrielle d'extraction d'huile d'olive par centrifugation à 3-phases. Ces déchets ont été sélectionnés puisqu'ils sont convenables pour l'HTC en raison de leur taux d'humidité élevé. Ainsi ils constituent des ressources très importantes dans les régions de production d'huile d'olive. Les grignons d'olive secs (GOS) sont utilisés sans broyage après leur séchage jusqu'à ~7,5% au soleil à l'air libre. L'étude de l'effet des conditions opératoires sur le procédé HTC a été réalisée suivant deux méthodes: (1) la variation des paramètres

opératoires l'un après l'autre, et (2) l'approche des plans d'expériences pour optimiser l'influence des facteurs étudiés sur le procédé HTC. Les deux méthodes montrent des résultats similaires concernant l'effet des conditions opératoires sur le procédé HTC. Le rendement massique et les propriétés de l'hydro-char dépendent surtout de la température du procédé. L'évolution des rapports atomiques O/C et H/C des hydro-chars dans le diagramme de Van Krevelen a montré que la décomposition des GOS s'effectue *via* des réactions de déshydratation et de décarboxylation. Les hydro-chars sont beaucoup moins humides et plus riches en carbone que la biomasse initiale. Ils contiennent aussi moins de matière volatile et de cendres. Le traitement HTC diminue la fraction de l'hydro-char en hémicellulose et en cellulose comparée à la biomasse initiale. Sa teneur en extractibles et en lignine augmente. Dans ce travail, les valeurs de PCS permettent aux hydro-chars produits d'être un alternatif prometteur aux combustibles solides fossiles. De plus, leur valorisation en combustion est autorisée par la législation car leurs propriétés respectent les limites exigées par la norme Française **NF Biocombustibles Solides** en termes de PCS, de taux d'humidité et de cendres. Pour élaborer les hydro-chars, deux lots de GOS de composition dissemblable et deux réacteurs (agité et non-agité) ont été utilisés. Les résultats ont montré que la quantité et les propriétés de l'hydro-char dépendent de la composition des GOS et du dispositif expérimental (système d'agitation) utilisé. Le taux de remplissage élevé du réacteur en matière première et l'utilisation d'un dispositif expérimental sans système d'agitation peuvent avoir un effet de parois empêchant la décomposition complète des GOS au cours du procédé HTC.

L'optimisation et la modélisation du procédé HTC avec le plan de Doehlert avait l'objectif d'apporter plus d'explication des effets des conditions opératoires sur la quantité et les propriétés de l'hydro-char. Il ressort que le rendement massique et le comportement thermique de combustion de l'hydro-char dépendent de sa composition. Il a été montré que le taux d'humidité diminue avec l'augmentation de la température et de la durée de traitement. Le taux d'élimination des cendres évolue en fonction de la solubilité de la matière inorganique de la biomasse dans l'eau souscritique sous les conditions HTC. La représentation des surfaces de réponses a permis de définir les zones de production d'hydro-char avec des propriétés optimales permettant d'orienter l'élaboration de l'hydro-char pour répondre aux critères d'une application prédéfinie en termes de quantité, de propriétés physico-chimiques et de comportement thermique de combustion.

Après l'étude détaillée de l'élaboration et de la caractérisation de l'hydro-char, nous nous sommes intéressés aux phases condensable et incondensable issues de l'HTC des GOS.

La composition connue du gaz HTC (CO_2 majoritaire) et son rendement massique faible nous ont conduit plutôt à étudier plus en détail le liquide HTC. Ce dernier est constitué des composés solubles organiques et inorganiques issus de la décomposition et de la déminéralisation de la biomasse au cours du procédé HTC. L'application de la méthodologie des plans d'expériences a montré une sensibilité du liquide issu de l'HTC des GOS à la variation de la température (T) et de la durée de traitement (t). La concentration du liquide HTC en carbone organique total (COT) et en sucres est élevée à un niveau T-t faibles (180 °C, 0 min). En effet, la stabilité thermique faible de l'hémicellulose favorise sa solubilisation et sa décomposition en composés organiques solubles dans la phase liquide au début de processus HTC. La décomposition des sucres présents dans le liquide HTC génère le furfural, le 5-HMF et les acides organiques. Il s'avère qu'une longue durée de traitement tend à favoriser la formation de furfural et que le traitement à hautes températures décompose les sucres à priori en 5-HMF. La lignine est la source des polyphénols dont la concentration est élevée dans le liquide HTC produit à haute de température (~250°C). La formation d'acide formique et d'acide acétique est optimale à 250°C et 0 min. Le pH et l'indice d'acidité du liquide HTC dépendent surtout de sa concentration en acide acétique. La déminéralisation de la biomasse au cours de procédé HTC confère au liquide HTC une conductivité électrique qui dépend de taux d'élimination de cendres de la biomasse.

L'étude de la nature du liquide HTC a mis en avant la problématique de son traitement peu étudié dans la littérature. En effet, le carbone soluble dans liquide HTC lui donne un pouvoir polluant traduit par sa demande chimique en oxygène (DCO) supérieure à la limite tolérée par la législation (0,3 $g.L^{-1}$) autorisant son rejet dans la nature. Afin d'apporter une contribution à la question de traitement du liquide HTC, nous avons testé deux procédés de traitement: l'évaporation et l'oxydation en voie humide (OVH). L'objectif était de mettre en place ces procédés en vue d'étudier leurs efficacités à abattre les taux DCO et COT du liquide issu de l'HTC des GOS et d'examiner l'effet des conditions opératoires sur le procédé OVH. L'application du procédé d'évaporation est avantageuse car il est simple (basses températures, matériels simples) et a permis de diminuer la DCO du liquide HTC (0,11 $g.L^{-1}$) en dessous de la valeur limite autorisant son rejet. Par contre, l'huile résiduelle est le déchet du procédé d'évaporation et sa mise en œuvre en différents procédés de valorisation mérite un travail de recherche. L'OVH est une technologie adaptée pour traiter les effluents liquides hautement concentrés en DCO et COT. En s'appuyant sur l'expérience acquise au cours de nos travaux dans le domaine des procédés hydrothermaux sous pression, nous avons mis en place et défini

un protocole de réalisation des expériences OVH. Les résultats ont montré que le procédé OVH est dominé surtout par l'effet de la température. L'augmentation des paramètres étudiés (durée traitement, volume d'H_2O_2, température) a diminué la COT du liquide HTC. Les conditions optimales de traitement OVH ont permis de diminuer de 80% la COT du liquide HTC. Sa DCO a diminué à 0,8 $g.L^{-1}$ mais est toujours supérieure à la limite de rejet dans le milieu naturel. Pour améliorer les performances d'OVH pour traiter le liquide HTC, il est nécessaire de réaliser une étude paramétrique plus approfondie comme le traitement OVH à des températures supérieures à 320°C qui sont des températures inhabituelles pour l'OVH mais nous permettront d'explorer le domaine de la gazéification en milieu supercritique reconnue pour dégrader la matière organique en gaz simple (CO_2, CH_4, H_2,..).

À ce niveau de l'étude, il a été montré que le procédé HTC est capable de convertir les grignons d'olive des unités de trituration en source d'énergie. L'élaboration de l'hydro-char et le traitement du liquide HTC nécessitent un apport énergétique. L'évaluation du bilan énergétique a été réalisée afin d'identifier les paramètres les plus influents sur le bilan global du procédé HTC et de savoir si la conversion HTC des grignons d'olive représente réellement une source d'énergie positive. Dans un premier temps, nous avons intégré l'évaporation comme procédé de traitement du liquide HTC dans les calculs du bilan énergétique du procédé HTC. Les résultats ont montré que le ratio eau/biomasse est le paramètre le plus influent sur le bilan énergétique du procédé HTC. L'évolution des énergies consommées a montré que l'énergie récupérée de la phase de refroidissement du système HTC peut couvrir la consommation énergétique de l'étape de séchage de l'hydro-char humide après filtration. L'utilisation du procédé d'évaporation ou d'OVH pour traiter le liquide HTC a un effet faible sur le bilan énergique du procédé HTC.

Plusieurs perspectives scientifiques se dégagent de ce travail pour la poursuite des recherches sur la conversion HTC de la biomasse en source d'énergie autour de trois thématiques.

Valorisation des hydro-chars

-Étudier plus en détail le comportement des hydro-chars en combustion et gazéification en exploitant les résultats du plan d'expérience de cette thèse pour orienter la production la mieux adaptée aux critères de chacune des applications énergétiques. Cette étude exigera d'avoir des dispositifs expérimentaux spécifiques afin d'étudier ce comportement. Ce sujet est

peu étudié dans la littérature et les travaux réalisés sont généralement effectués avec l'analyse thermogravimétrique sans donner assez d'informations sur la composition des gaz produits.

-L'utilisation des hydro-chars sans activation pour éliminer les métaux lourds et des colorants dans l'eau et montrer l'avantage énergétique d'élaboration d'un précurseur d'adsorbant par HTC comparée à celui produit par pyrolyse. Aussi, examiner l'effet d'activation chimique et/ou physique sur la composition et les propriétés structurelles de l'hydro-char ainsi que sur son potentiel pour l'adsorption, le captage de CO_2 et le stockage d'énergie.

Amélioration de l'efficacité du procédé

-Exploiter la méthodologie expérimentale mise en place dans le cadre de ce travail pour contribuer à la compréhension des étapes et du mécanisme réactionnel complexes de décomposition de la biomasse en milieu aqueux en caractérisant le solide et analysant les phases liquide et gazeuse. Pour cela, il est nécessaire d'analyser les composés inorganiques et identifier la nature des sucres et des polyphénols présents dans le liquide HTC.

Traitement du liquide HTC

La phase liquide issue du processus HTC représente le principal problème lié à l'application du procédé HTC pour traiter les matériaux organiques humides. Dans ce travail, deux alternatives pour le traitement du liquide généré par le procédé HTC ont été étudiées. Ci-après nous énonçons quelques perspectives pour poursuivre la recherche sur la gestion et le traitement du liquide HTC:

-prendre en compte la perte du carbone de la biomasse dans la phase liquide dans les critères d'élaboration de l'hydro-char et d'évaluation des performances du procédé HTC. Cette démarche permettrait d'éviter une concentration élevée des composés organiques solubles dans le liquide HTC et de diminuer son pouvoir polluant ;

-identifier et extraire des molécules intéressantes en vue de leur valorisation dans l'industrie cosmétique ou autres ;

-optimiser les conditions du procédé d'évaporation de manière à limiter le passage des composés organiques dans l'évaporat et analyser l'huile résiduelle pour sa mise en valeur dans différents procédés de valorisation ;

-améliorer l'efficacité du procédé OVH pour traiter le liquide HTC. Il s'agit de réaliser des tests de traitement OVH à des températures supérieures à 320°C, d'ajouter des catalyseurs (Fe, Mn, Cu) et utiliser un système d'agitation.

Enfin, les procédés de traitement testés dans cette étude ont montré des résultats intéressants concernant l'abattement des taux DCO et COT du liquide HTC. Afin de trouver un compromis entre les deux procédés, nos techniques d'évaporation et d'OHV doivent subir une nouvelle série d'investigations. Une étude plus fine pour abattre la DCO devrait conduire à la valorisation d'huile résiduelle produite.

Références bibliographiques

Acelas, N.Y., López, D.P., Brilman, D.W.F. (Wim), Kersten, S.R.A., and Kootstra, A.M.J. (2014). Supercritical water gasification of sewage sludge: Gas production and phosphorus recovery. Bioresour. Technol. *174*, 167–175.

Akgül, G., Madenoğlu, T.G., Cengiz, N.Ü., Gökkaya, D., Sağlam, M., and Yüksel, M. (2014). Hydrothermal gasification of Rosa Damascena residues: Gaseous and aqueous yields. J. Supercrit. Fluids *85*, 135–142.

Akiya, N., and Savage, P.E. (2002). Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature Water. Chem. Rev. *102*, 2725–2750.

Alburquerque, J. (2004). Agrochemical characterisation of ?alperujo?, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. Bioresour. Technol. *91*, 195–200.

Álvarez-Murillo, A., Román, S., Ledesma, B., and Sabio, E. (2015). Study of variables in energy densification of olive stone by hydrothermal carbonization. J. An*al.* Appl. Pyrolysis *113*, 307–314.

Bach, Q.-V., Tran, K.-Q., Khalil, R.A., Skreiberg, Ø., and Seisenbaeva, G. (2013). Comparative Assessment of Wet Torrefaction. Energy Fuels *27*, 6743–6753.

Balat, M., Balat, M., Kırtay, E., and Balat, H. (2009). Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. Energy Convers. Manag. *50*, 3147–3157.

Baskar, C., Baskar, S., and Dhillon, R.S. (2012). Biomass Conversion The interface of Biotechnology, Chemistry and Materials Science (Verlag Heidelberg: Springer).

Basso, D., Patuzzi, F., Castello, D., Baratieri, M., Rada, E.C., Weiss-Hortala, E., and Fiori, L. (2015a). Agro-industrial waste to solid biofuel through hydrothermal carbonization. Waste Manag.

Basso, D., Weiss-Hortala, E., Patuzzi, F., Castello, D., Baratieri, M., and Fiori, L. (2015b). Hydrothermal carbonization of off-specification compost: A byproduct of the organic municipal solid waste treatment. Bioresour. Technol. *182*, 217–224.

Basso, D., Patuzzi, F., Castello, D., Baratieri, M., Rada, E.C., Weiss-Hortala, E., and Fiori, L. (2016). Agro-industrial waste to solid biofuel through hydrothermal carbonization. Waste Manag. *47*, 114–121.

Beauchet, R., Pinard, L., Kpogbemabou, D., Laduranty, J., Lemee, L., Lemberton, J.L., Bataille, F., Magnoux, P., Ambles, A., and Barbier, J. (2011). Hydroliquefaction of green wastes to produce fuels. Bioresour. Technol. *102*, 6200–6207.

Becker, R., Dorgerloh, U., Paulke, E., Mumme, J., and Nehls, I. (2014). Hydrothermal Carbonization of Biomass: Major Organic Components of the Aqueous Phase. Chem. Eng. Technol. *37*, 511–518.

Benavente, V., and Fullana, A. (2015). Torrefaction of olive mill waste. Biomass Bioenergy *73*, 186–194.

Benavente, V., Calabuig, E., and Fullana, A. (2015). Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization. J. An*al.* Appl. Pyrolysis *113*, 89–98.

Benyahia, N., and Zein, K. (2003). Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solution récemment développées. In Article, (Suisse: Sustainable Business Associates), p. 7.

Bhargava, S.K., Tardio, J., Prasad, J., Föger, K., Akolekar, D.B., and Grocott, S.C. (2006). Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation. Ind. Eng. Chem. Res. *45*, 1221–1258.

Bobleter, Ortw. (1994). Hydrothermal degradation of polymer's derived from plants. Prog Polym Sci *19*, 797–841.

Boutin, O., and Ruiz, J.-C. (2013). Gazéification de la biomasse en eau supercritique.

BP Statistical Review (2018). BP Statistical Review of World Energy (Londres, Royaume-Uni de Grande-Bretagne).

Braguglia, C.M., Gallipoli, A., Gianico, A., and Pagliaccia, P. (2018). Anaerobic bioconversion of food waste into energy: A critical review. Bioresour. Technol. *248*, 37–56.

Branca, C., Di Blasi, C., and Galgano, A. (2016). Chemical characterization of volatile products of biomass pyrolysis under significant reaction-induced overheating. J. An*al.* Appl. Pyrolysis *119*, 8–17.

Bridgwater, A.V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Biomass Bioenergy *38*, 68–94.

Broch, A., Jena, U., Hoekman, S., and Langford, J. (2013). Analysis of Solid and Aqueous Phase Products from Hydrothermal Carbonization of Whole and Lipid-Extracted Algae. Energies *7*, 62–79.

de la Casa, J.A., and Castro, E. (2014). Recycling of washed olive pomace ash for fired clay brick manufacturing. Constr. Build. Mater. *61*, 320–326.

Chartier, A., Beaumesnil, M., de Oliveira, A.L., Elfakir, C., and Bostyn, S. (2013). Optimization of the isolation and quantitation of kahweol and cafestol in green coffee oil. Talanta *117*, 102–111.

Chen, W.-H., Peng, J., and Bi, X.T. (2015a). A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. Renew. Sustain. Energy Rev. *44*, 847–866.

Chen, W.-H., Lin, B.-J., Huang, M.-Y., and Chang, J.-S. (2015b). Thermochemical conversion of microalgal biomass into biofuels: A review. Bioresour. Technol. *184*, 314–327.

Cheng, J. (2010). Biomass to renewable energy processes (USA: CRC Press).

Chimi, H. (2006). Technologies d'extraction d'huile d'olive et gestion de sa qualité (Rabat, Maroc: PNTTA).

Chiou, B.-S., Valenzuela-Medina, D., Bilbao-Sainz, C., Klamczynski, A.K., Avena-Bustillos, R.J., Milczarek, R.R., Du, W.-X., Glenn, G.M., and Orts, W.J. (2015). Torrefaction of pomaces and nut shells. Bioresour. Technol. *177*, 58–65.

Chouchene, A. (2012). Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous-produtis oléicoles par voies thermique et physico-chimique. Ecole nationale d'ingénieur de Monastir et de université de Haute-Alsace.

Christoforou, E., and Fokaides, P.A. (2016). A review of olive mill solid wastes to energy utilization techniques. Waste Manag. *49*, 346–363.

Damien, A. (2008). La biomass énergie : Définition, ressources, usage (Dunod).

Danso-Boateng, E. (2015). Biomass hydrothermal carbonisation for sustainable engineering. PhD Thesis. \copyright Eric Danso-Boateng.

Debellefontaine, H. (2000). Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe. Waste Manag. 11.

Debellefontaine, H., Chakchouk, M., Foussard, J.., Tissot, D., and Striolo, P. (1996). Treatment of organic aqeous wastes: wet air oxidation and wet peroxide oxidation. Environ. Pollut. *95*, 155–164.

Deloye, A. (2007). Combustibles solides. Charbon-Echantillonnage et essais, caractérisation (Paris: Techniques de l'ingénieur).

Demesa, A., Laari, A., Sillanpää, M., and Koiranen, T. (2017). Valorization of Lignin by Partial Wet Oxidation Using Sustainable Heteropoly Acid Catalysts. Molecules *22*, 1625.

Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti-Mati, F., and Michaud, P. (2013). Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies. Process Biochem. *48*, 1532–1552.

Dhyani, V., and Bhaskar, T. (2017). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. Renew. Energy.

Di Blasi, C., Branca, C., and Galgano, A. (2010). Biomass screening for the production of furfural via thermal decomposition. Ind. Eng. Chem. Res. *49*, 2658–2671.

Di Blasi, C., Branca, C., Sarnataro, F.E., and Gallo, A. (2014). Thermal Runaway in the Pyrolysis of Some Lignocellulosic Biomasses. Energy Fuels *28*, 2684–2696.

Ding, M., Yang, Y., Li, Y., Wang, T., Ma, L., and Wu, C. (2013). Impact of H2/CO ratios on phase and performance of Mn-modified Fe-based Fischer Tropsch synthesis catalyst. Appl. Energy *112*, 1241–1246.

Dinjus, E., Kruse, A., and Tröger, N. (2011). Hydrothermal Carbonization - 1. Influence of Lignin in Lignocelluloses. Chem. Eng. Technol. *34*, 2037–2043.

Donohue, M.., and Aranovich, G.. (1998). Classification of Gibbs adsorption isotherms. Adv. Colloid Interface Sci. *76–77*, 137–152.

Douard, F. (2010). Transformer les bio-déchets en bio-charbon, la carbonisation hydrothermale | Magazine et protail francophone des bionénergies.

Düdder, H., Wütscher, A., Stoll, R., and Muhler, M. (2016). Synthesis and characterization of lignite-like fuels obtained by hydrothermal carbonization of cellulose. Fuel *171*, 54–58.

Elliott, D.C., Biller, P., Ross, A.B., Schmidt, A.J., and Jones, S.B. (2015). Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process. Bioresour. Technol. *178*, 147–156.

Erdogan, E., Atila, B., Mumme, J., Reza, M.T., Toptas, A., Elibol, M., and Yanik, J. (2015). Characterization of products from hydrothermal carbonization of orange pomace including anaerobic digestibility of process liquor. Bioresour. Technol. *196*, 35–42.

Fang, J., Zhan, L., Ok, Y.S., and Gao, B. (2017). Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. J. Ind. Eng. Chem.

Flottweg SE (2017). Centrifugeuse FLOTTWEG pour la production d'huile d'olive.

Funke, A. (2012). Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse - Reaktionsmechanismen und Reaktionswärme -. Thèse de doctorat. Université de Berlin.

Funke, A., and Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. Biofuels Bioprod. Biorefining 160–177.

Gao, P., Zhou, Y., Meng, F., Zhang, Y., Liu, Z., Zhang, W., and Xue, G. (2016). Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. Energy *97*, 238–245.

García, R., Pizarro, C., Lavín, A.G., and Bueno, J.L. (2014a). Spanish biofuels heating value estimation. Part I: Ultimate analysis data. Fuel *117*, 1130–1138.

García, R., Pizarro, C., Lavín, A.G., and Bueno, J.L. (2014b). Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. Fuel *117*, 1139–1147.

Garlapalli, R.K., Wirth, B., and Reza, M.T. (2016). Pyrolysis of hydrochar from digestate: Effect of hydrothermal carbonization and pyrolysis temperatures on pyrochar formation. Bioresour. Technol. *220*, 168–174.

Gollakota, A.R.K., Kishore, N., and Gu, S. (2017). A review on hydrothermal liquefaction of biomass. Renew. Sustain. Energy Rev.

Gu, T. (2013). Green Biomass Pretreatment for Biofuels Production (Dordrecht: Springer Netherlands).

Guizani, C., Haddad, K., Jeguirim, M., Colin, B., and Limousy, L. (2016). Combustion characteristics and kinetics of torrefied olive pomace. Energy *107*, 453–463.

Güngören Madenoğlu, T., Yıldırır, E., Sağlam, M., Yüksel, M., and Ballice, L. (2014). Improvement in hydrogen production from hard-shell nut residues by catalytic hydrothermal gasification. J. Supercrit. Fluids *95*, 339–347.

Haykırı-A, H. (2003). Combustion characteristics of different biomass materials. Energy Convers. Manag. 8.

Hazi, M., and Antonini, G. (2004). Gazéification des déchets solides (Verneuil-en-Halatte: Techniques de l'ingénieur).

Hervy, M. (2016). Valorisation de chars issus de pyrogazéification de biomasse pour la purification de syngas: lien entre propriétés physico-chimiques, procédé de fonctionnalisation et efficacité du traitement. Thèse de dcotorat. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux.

Hitzl, M., Corma, A., Pomares, F., and Renz, M. (2015). The hydrothermal carbonization (HTC) plant as a decentral biorefinery for wet biomass. Cat*al.* Today *257*, 154–159.

Hmid, A., Mondelli, D., Fiore, S., Fanizzi, F.P., Al Chami, Z., and Dumontet, S. (2014). Production and characterization of biochar from three-phase olive mill waste through slow pyrolysis. Biomass Bioenergy *71*, 330–339.

Hoekman, S.K., Broch, A., and Robbins, C. (2011). Hydrothermal Carbonization (HTC) of Lignocellulosic Biomass. Energy Fuels *25*, 1802–1810.

Huang, Y.F., Chen, W.R., Chiueh, P.T., Kuan, W.H., and Lo, S.L. (2012). Microwave torrefaction of rice straw and pennisetum. Bioresour. Technol. *123*, 1–7.

Hwang, I.-H., Aoyama, H., Matsuto, T., Nakagishi, T., and Matsuo, T. (2012). Recovery of solid fuel from municipal solid waste by hydrothermal treatment using subcritical water. Waste Manag. *32*, 410–416.

IEA (2015). Tracking Clean Energy Progress 2015 - Energy Technology Perspectives 2015 Excerpt IEA Input to the Clean Energy Ministerial (International Energy Agency).

Imbierowicz, M., Troszkiewicz, M., and Piotrowska, K. (2015). Heat effects of wet oxidation of glucose: A biomass model compound. Chem. Eng. J. *260*, 864–874.

Ingelia S.L (2015). INGELIA S.L.

International Olive Council (2006). Quality management guide for the olive-pomace oil extraction industry.

Jain, A., Balasubramanian, R., and Srinivasan, M.P. (2015a). Tuning hydrochar properties for enhanced mesopore development in activated carbon by hydrothermal carbonization. Microporous Mesoporous Mater. *203*, 178–185.

Jain, A., Balasubramanian, R., and Srinivasan, M.P. (2015b). Production of high surface area mesoporous activated carbons from waste biomass using hydrogen peroxide-mediated hydrothermal treatment for adsorption applications. Chem. Eng. J. *273*, 622–629.

Jain, A., Balasubramanian, R., and Srinivasan, M.P. (2016). Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. Chem. Eng. J. *283*, 789–805.

Jin, W., Singh, K., and Zondlo, J. (2013). Pyrolysis Kinetics of Physical Components of Wood and Wood-Polymers Using Isoconversion Method. Agriculture *3*, 12–32.

Kambo, H.S., and Dutta, A. (2014). Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization. Appl. Energy *135*, 182–191.

Kambo, H.S., and Dutta, A. (2015a). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. Renew. Sustain. Energy Rev. *45*, 359–378.

Kambo, H.S., and Dutta, A. (2015b). Comparative evaluation of torrefaction and hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for the production of solid biofuel. Energy Convers. Manag. *105*, 746–755.

Kang, S., Li, X., Fan, J., and Chang, J. (2012). Characterization of Hydrochars Produced by Hydrothermal Carbonization of Lignin, Cellulose, D-Xylose, and Wood Me*al*. Ind. Eng. Chem. Res. *51*, 9023–9031.

Keav, S. (2010). Activité et stabilité de catalyseurs métalliques supportés sur oxydes testés en Oxydation Voie Humide du phénol. Université de Poitiers.

Kim, D., Park, S., and Park, K.Y. (2017). Upgrading the fuel properties of sludge and low rank coal mixed fuel through hydrothermal carbonization. Energy.

Kruse, A., and Dinjus, E. (2007). Hot compressed water as reaction medium and reactant. J. Supercrit. Fluids *39*, 362–380.

Kumar, S., Loganathan, V.A., Gupta, R.B., and Barnett, M.O. (2011). An Assessment of U(VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. J. Environ. Manage. *92*, 2504–2512.

Lachos-Perez, D., M. Prado, J., P., T.-M., Forster-Carneiro, T., and Angela A. Meireles, M. (2015). Supercritical Water Gasification of Biomass for Hydrogen Production: Variable of the Process. Food Public Health *6*, 92–101.

Lang, C. (2016). Développement de catalyseurs pour la réaction de conversion du gaz à l'eau dans le cadre de la production d'hydrogène par vapogazéification de la biomasse.

Lee, J.W. (2013). Advanced Biofuels and Bioproducts (New York, NY: Springer New York).

Lee, Y., Park, J., Ryu, C., Gang, K.S., Yang, W., Park, Y.-K., Jung, J., and Hyun, S. (2013). Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. Bioresour. Technol. *148*, 196–201.

Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C., and Lu, Q. (2004). Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. Fuel Process. Technol. *85*, 1201–1211.

Li, T., Shen, J., Huang, S., Li, N., and Ye, M. (2014). Hydrothermal carbonization synthesis of a novel montmorillonite supported carbon nanosphere adsorbent for removal of Cr (VI) from waste water. Appl. Clay Sci. *93–94*, 48–55.

Libra, J.A., Ro, K.S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N.D., Neubauer, Y., Titirici, M.-M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J., et *al.* (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals:

a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. Biofuels *2*, 71–106.

Lin, Y., Ma, X., Peng, X., Hu, S., Yu, Z., and Fang, S. (2015). Effect of hydrothermal carbonization temperature on combustion behavior of hydrochar fuel from paper sludge. Appl. Therm. Eng. *91*, 574–582.

Liu, Z., and Balasubramanian, R. (2014). Upgrading of waste biomass by hydrothermal carbonization (HTC) and low temperature pyrolysis (LTP): A comparative evaluation. Appl. Energy *114*, 857–864.

Liu, Z., and Zhang, F.-S. (2009). Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass. J. Hazard. Mater. *167*, 933–939.

Liu, Z., Zhang, F.-S., and Wu, J. (2010). Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. Fuel *89*, 510–514.

Liu, Z., Quek, A., Kent Hoekman, S., and Balasubramanian, R. (2013). Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. Fuel *103*, 943–949.

Loppinet-Serani, A., Aymonier, C., and Cansell, F. (2008). Current and Foreseeable Applications of Supercritical Water for Energy and the Environment. ChemSusChem *1*, 486–503.

L'Oulibo (2017). La fabrication de l'huile d'olive.

Lu, X., Pellechia, P.J., Flora, J.R.V., and Berge, N.D. (2013). Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose. Bioresour. Technol. *138*, 180–190.

Luck, F. (1999). Wet air oxidation: past, present and future. Cat*al.* Today *53*, 81–91.

Lynam, J.G., Toufiq Reza, M., Vasquez, V.R., and Coronella, C.J. (2012). Effect of salt addition on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. Fuel *99*, 271–273.

Mäkelä, M., Kwong, C.W., Broström, M., and Yoshikawa, K. (2017). Hydrothermal treatment of grape marc for solid fuel applications. Energy Convers. Manag. *145*, 371–377.

McKendry, P. (2002a). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresour. Technol. *83*, 37–46.

McKendry, P. (2002b). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. Bioresour. Technol. *83*, 47–54.

Missaoui, A., Villot, A., Gerente, C., and Le-Coq, L. (2014). Characterization of pyrolysis char from local residue for a reuse in gas treatement. In Poster, (Paris, France: SFGP), p. 106.

Möller, M., Nilges, P., Harnisch, F., and Schröder, U. (2011). Subcritical Water as Reaction Environment: Fundamentals of Hydrothermal Biomass Transformation. ChemSusChem *4*, 566–579.

Mørup, A.J., Christensen, P.R., Aarup, D.F., Dithmer, L., Mamakhel, A., Glasius, M., and Iversen, B.B. (2012). Hydrothermal Liquefaction of Dried Distillers Grains with Solubles: A Reaction Temperature Study. Energy Fuels *26*, 5944–5953.

Mumme, J., Eckervogt, L., Pielert, J., Diakité, M., Rupp, F., and Kern, J. (2011). Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. Bioresour. Technol. *102*, 9255–9260.

Mursito, A.T., Hirajima, T., and Sasaki, K. (2010). Upgrading and dewatering of raw tropical peat by hydrothermal treatment. Fuel *89*, 635–641.

Nefzaoui, A. (1991). Valorisation des sous-produits de l'olivier. (Zaragoza: Tisserand J.-L et Alibés X.), pp. 101–108.

Neves, D., Thunman, H., Matos, A., Tarelho, L., and Gómez-Barea, A. (2011). Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. Prog. Energy Combust. Sci. *37*, 611–630.

Nizamuddin, S., Mubarak, N.M., Tiripathi, M., Jayakumar, N.S., Sahu, J.N., and Ganesan, P. (2016). Chemical, dielectric and structural characterization of optimized hydrochar produced from hydrothermal carbonization of palm shell. Fuel *163*, 88–97.

Observ'ER, and Cirad (2001). Pyrolyse et gazéification de la biomasse pour la production de l'électricité (Angers: ADEME).

Ohman, and Fougner (2014). Conceptual Study – Bio-coal from biological sludge.

Olivier de Provence (2013). La fabrication de l'huile d'olive.

Özveren, U., and Özdoğan, Z.S. (2013). Investigation of the slow pyrolysis kinetics of olive oil pomace using thermo-gravimetric analysis coupled with mass spectrometry. Biomass Bioenergy *58*, 168–179.

Padoley, K.V., Tembhekar, P.D., Saratchandra, T., Pandit, A.B., Pandey, R.A., and Mudliar, S.N. (2012). Wet air oxidation as a pretreatment option for selective biodegradability enhancement and biogas generation potential from complex effluent. Bioresour. Technol. *120*, 157–164.

Pala, M., Kantarli, I.C., Buyukisik, H.B., and Yanik, J. (2014). Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. Bioresour. Technol. *161*, 255–262.

Parshetti, G.K., Liu, Z., Jain, A., Srinivasan, M.P., and Balasubramanian, R. (2013a). Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with co*al.* Fuel *111*, 201–210.

Parshetti, G.K., Kent Hoekman, S., and Balasubramanian, R. (2013b). Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. Bioresour. Technol. *135*, 683–689.

Parshetti, G.K., Chowdhury, S., and Balasubramanian, R. (2014). Hydrothermal conversion of urban food waste to chars for removal of textile dyes from contaminated waters. Bioresour. Technol. *161*, 310–319.

Paudel, S.R., Banjara, S.P., Choi, O.K., Park, K.Y., Kim, Y.M., and Lee, J.W. (2017). Pretreatment of agricultural biomass for anaerobic digestion: Current state and challenges. Bioresour. Technol. *245*, 1194–1205.

Paul, S., and Dutta, A. (2018). Challenges and opportunities of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion. Resour. Conserv. Recycl. *130*, 164–174.

Pavlovič, I., Knez, Ž., and Škerget, M. (2013). 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. *61*, 8003–8025.

Peng, C., Zhai, Y., Zhu, Y., Xu, B., Wang, T., Li, C., and Zeng, G. (2016). Production of char from sewage sludge employing hydrothermal carbonization: Char properties, combustion behavior and thermal characteristics. Fuel *176*, 110–118.

Peterson, A.A., Vogel, F., Lachance, R.P., Fröling, M., Antal, Jr., M.J., and Tester, J.W. (2008). Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. Energy Environ. Sci. *1*, 32.

Poerschmann, J., Baskyr, I., Weiner, B., Koehler, R., Wedwitschka, H., and Kopinke, F.-D. (2013). Hydrothermal carbonization of olive mill wastewater. Bioresour. Technol. *133*, 581–588.

Poitrat, E. (2009). Biocarburants (Paris: Techniques de l'ingénieur).

Puig-Arnavat, M., Bruno, J.C., and Coronas, A. (2010). Review and analysis of biomass gasification models. Renew. Sustain. Energy Rev. *14*, 2841–2851.

Qian, K., Kumar, A., Zhang, H., Bellmer, D., and Huhnke, R. (2015). Recent advances in utilization of biochar. Renew. Sustain. Energy Rev. *42*, 1055–1064.

Reacm, and Anatolikis S.A. (2008). Market of Olive Residues for Energy.

Regmi, P., Garcia Moscoso, J.L., Kumar, S., Cao, X., Mao, J., and Schafran, G. (2012). Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. J. Environ. Manage. *109*, 61–69.

Reza, M.T., Uddin, M.H., Lynam, J.G., Hoekman, S.K., and Coronella, C.J. (2014a). Hydrothermal carbonization of loblolly pine: reaction chemistry and water balance. Biomass Convers. Biorefinery *4*, 311–321.

Reza, M.T., Wirth, B., Lüder, U., and Werner, M. (2014b). Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass. Bioresour. Technol. *169*, 352–361.

Reza, M.T., Rottler, E., Herklotz, L., and Wirth, B. (2015). Hydrothermal carbonization (HTC) of wheat straw: Influence of feedwater pH prepared by acetic acid and potassium hydroxide. Bioresour. Technol. *182*, 336–344.

Riedel, G., Koehler, R., Poerschmann, J., Kopinke, F.-D., and Weiner, B. (2015). Combination of hydrothermal carbonization and wet oxidation of various biomasses. Chem. Eng. J. *279*, 715–724.

Rizzi, V., D'Agostino, F., Fini, P., Semeraro, P., and Cosma, P. (2017). An interesting environmental friendly cleanup: The excellent potential of olive pomace for disperse blue adsorption/desorption from wastewater. Dyes Pigments *140*, 480–490.

Rodrigues, F., Pimentel, F.B., and Oliveira, M.B.P.P. (2015). Olive by-products: Challenge application in cosmetic industry. Ind. Crops Prod. *70*, 116–124.

Roig, A., Cayuela, M.L., and Sánchez-Monedero, M.A. (2006). An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. Waste Manag. *26*, 960–969.

Román, S., Nabais, J.M.V., Laginhas, C., Ledesma, B., and González, J.F. (2012). Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass. Fuel Process. Technol. *103*, 78–83.

Romero-Anaya, A.J., Ouzzine, M., Lillo-Ródenas, M.A., and Linares-Solano, A. (2014). Spherical carbons: Synthesis, characterization and activation processes. Carbon *68*, 296–307.

Roselló-Soto, E., Koubaa, M., Moubarik, A., Lopes, R.P., Saraiva, J.A., Boussetta, N., Grimi, N., and Barba, F.J. (2015). Emerging opportunities for the effective valorization of wastes and by-products generated during olive oil production process: Non-conventional methods for the recovery of high-added value compounds. Trends Food Sci. Technol. *45*, 296–310.

Ruiz, H.A., Rodríguez-Jasso, R.M., Fernandes, B.D., Vicente, A.A., and Teixeira, J.A. (2013a). Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: A review. Renew. Sustain. Energy Rev. *21*, 35–51.

Ruiz, J.A., Juárez, M.C., Morales, M.P., Muñoz, P., and Mendívil, M.A. (2013b). Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers. Renew. Sustain. Energy Rev. *18*, 174–183.

Said, M. (2016). Comportements et rôles des métaux lourds au cours de la pyro-gazéification de la biomasse : études expérimentales et thermodynamiques. phdthesis. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux.

Sangchoom, W., and Mokaya, R. (2015). Valorization of Lignin Waste: Carbons from Hydrothermal Carbonization of Renewable Lignin as Superior Sorbents for CO_2 and Hydrogen Storage. ACS Sustain. Chem. Eng. *3*, 1658–1667.

Saqib, N.U., Oh, M., Jo, W., Park, S.-K., and Lee, J.-Y. (2015). Conversion of dry leaves into hydrochar through hydrothermal carbonization (HTC). J. Mater. Cycles Waste Manag.

Sasaki, M., Adschiri, T., and Arai, K. (2004). Kinetics of cellulose conversion at 25 MPa in sub-and supercritical water. AIChE J. *50*, 192–202.

Savage, P.E. (2009). A perspective on catalysis in sub- and supercritical water. J. Supercrit. Fluids *47*, 407–414.

Sermyagina, E., Saari, J., Kaikko, J., and Vakkilainen, E. (2015). Hydrothermal carbonization of coniferous biomass: Effect of process parameters on mass and energy yields. J. An*al.* Appl. Pyrolysis *113*, 551–556.

Sève, E., and Antonini, G. (2000). Traitement des graisses de station d'epuration urbaine par oxydation en voie humide. Chem. Eng. J. *76*, 179–187.

Sevilla, M., and Fuertes, A.B. (2009a). Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides. Chem. - Eur. J. *15*, 4195–4203.

Sevilla, M., and Fuertes, A.B. (2009b). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. Carbon *47*, 2281–2289.

Sevilla, M., Maciá-Agulló, J.A., and Fuertes, A.B. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO2: Chemical and structural properties of the carbonized products. Biomass Bioenergy *35*, 3152–3159.

Shen, Y., Yu, S., Ge, S., Chen, X., Ge, X., and Chen, M. (2017). Hydrothermal carbonization of medical wastes and lignocellulosic biomass for solid fuel production from lab-scale to pilot-scale. Energy *118*, 312–323.

Smith, A.M., Singh, S., and Ross, A.B. (2016). Fate of inorganic material during hydrothermal carbonisation of biomass: Influence of feedstock on combustion behaviour of hydrochar. Fuel *169*, 135–145.

Stemann, J., Putschew, A., and Ziegler, F. (2013). Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation. Bioresour. Technol. *143*, 139–146.

Stutzenstein, P., Weiner, B., Köhler, R., Pfeifer, C., and Kopinke, F.-D. (2018). Wet oxidation of process water from hydrothermal carbonization of biomass with nitrate as oxidant. Chem. Eng. J. *339*, 1–6.

SunCoal (2015). SunCo*al.*

Tan, Y.L., Abdullah, A.Z., and Hameed, B.H. (2017). Fast pyrolysis of durian (Durio zibethinus L) shell in a drop-type fixed bed reactor: Pyrolysis behavior and product analyses. Bioresour. Technol. *243*, 85–92.

Tekin, K., Karagöz, S., and Bektaş, S. (2014). A review of hydrothermal biomass processing. Renew. Sustain. Energy Rev. *40*, 673–687.

Titirici, M.-M., Antonietti, M., and Thomas, A. (2006). A Generalized Synthesis of Metal Oxide Hollow Spheres Using a Hydrothermal Approach. Chem. Mater. *18*, 3808–3812.

Toor, S.S., Rosendahl, L., and Rudolf, A. (2011). Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. Energy *36*, 2328–2342.

Tremel, A., Stemann, J., Herrmann, M., Erlach, B., and Spliethoff, H. (2012). Entrained flow gasification of biocoal from hydrothermal carbonization. Fuel *102*, 396–403.

Üremek Cengiz, N., Eren, S., Sağlam, M., Yüksel, M., and Ballice, L. (2016). Influence of temperature and pressure on hydrogen and methane production in the hydrothermal gasification of wood residues. J. Supercrit. Fluids *107*, 243–249.

Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., and Vassileva, C.G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. Fuel *89*, 913–933.

Voisin, T., Erriguible, A., Ballenghien, D., Mateos, D., Kunegel, A., Cansell, F., and Aymonier, C. (2017). Solubility of inorganic salts in sub- and supercritical hydrothermal environment: Application to SCWO processes. J. Supercrit. Fluids *120*, 18–31.

Volpe, M., and Fiori, L. (2017). From olive waste to solid biofuel through hydrothermal carbonisation: The role of temperature and solid load on secondary char formation and hydrochar energy properties. J. An*al.* Appl. Pyrolysis *124*, 63–72.

Volpe, R., Messineo, A., Millan, M., Volpe, M., and Kandiyoti, R. (2015). Assessment of olive wastes as energy source: pyrolysis, torrefaction and the key role of H loss in thermal breakdown. Energy *82*, 119–127.

Weerachanchai, P., Tangsathitkulchai, C., and Tangsathitkulchai, M. (2011). Characterization of products from slow pyrolysis of palm kernel cake and cassava pulp residue. Korean J. Chem. Eng. *28*, 2262–2274.

Wertz, J.-L. (2015). Molécules issues de la valorisation de la lignine (Bélgique: ValBiom).

Wilk, M., and Magdziarz, A. (2017). Hydrothermal carbonization, torrefaction and slow pyrolysis of Miscanthus giganteus. Energy.

Xiao, L.-P., Shi, Z.-J., Xu, F., and Sun, R.-C. (2012). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. Bioresour. Technol. *118*, 619–623.

Xiu, S., Shahbazi, A., Shirley, V., and Cheng, D. (2010). Hydrothermal pyrolysis of swine manure to bio-oil: Effects of operating parameters on products yield and characterization of bio-oil. J. An*al.* Appl. Pyrolysis *88*, 73–79.

Xu, X., and Jiang, E. (2017). Treatment of urban sludge by hydrothermal carbonization. Bioresour. Technol. *238*, 182–187.

Xu, F., Yu, J., Tesso, T., Dowell, F., and Wang, D. (2013). Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. Appl. Energy *104*, 801–809.

Yan, Q., Street, J., and Yu, F. (2015). Synthesis of carbon-encapsulated iron nanoparticles from wood derived sugars by hydrothermal carbonization (HTC) and their application to convert bio-syngas into liquid hydrocarbons. Biomass Bioenergy *83*, 85–95.

Yan, W., Acharjee, T.C., Coronella, C.J., and Vásquez, V.R. (2009). Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass. Environ. Prog. Sustain. Energy *28*, 435–440.

Yan, W., Hastings, J.T., Acharjee, T.C., Coronella, C.J., and Vásquez, V.R. (2010). Mass and Energy Balances of Wet Torrefaction of Lignocellulosic Biomass [†]. Energy Fuels *24*, 4738–4742.

Yan, W., Perez, S., and Sheng, K. (2017). Upgrading fuel quality of moso bamboo via low temperature thermochemical treatments: Dry torrefaction and hydrothermal carbonization. Fuel *196*, 473–480.

Yanık, D.K. (2017). Alternative to traditional olive pomace oil extraction systems: Microwave-assisted solvent extraction of oil from wet olive pomace. LWT - Food Sci. Technol. *77*, 45–51.

Yu Wu, Q.M. (2012). Etude de procédés de conversion de biomasse en eau supercritique pour l'obtention d'hydrogène. Application au glucose, glycérol et bio-glycérol.

Annexe

Annexe 1: Structure générale des composés présents dans le liquide HTC

Tableau A.1: Composés présents dans le liquide HTC

Catégorie	Représentation
Sucres	Glucose, Fructose, Sucrose, Xylose
Dérives de furfural	Furfural, 5-(hydro méthyl)-furfural
Acides organiques	Acide formique, Acide acétique, Acide lactique, Acide succinique, Acide lévulinique
Composés phénoliques	Phénol, Catéchol, Crésol

Annexe 2: Méthodes de caractérisation de la biomasse et des hydro-chars

A.2.1: Principe et protocole de mesure du pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique est l'enthalpie de la réaction de combustion par unité de masse. Pour déterminer sa valeur expérimentalement, une bombe calorimétrique constituée d'un cylindre en acier est placée dans un calorimètre équipé d'un agitateur et d'un thermomètre (figure A.1). Le cylindre est rempli d'oxygène en excès pour assurer la combustion complète de l'échantillon. La mise à feu s'effectue à l'aide d'un fil métallique en contact avec l'échantillon entrainant sa combustion avec le courant électrique. La bombe est placée dans un seau rempli d'eau distillée. Lors de la mise à feu, l'appareil enregistre la température initiale et la température d'équilibre thermique en fin de combustion. L'énergie consommée

pour refroidir l'eau environnante correspond à la chaleur libérée lors de la combustion de l'échantillon.

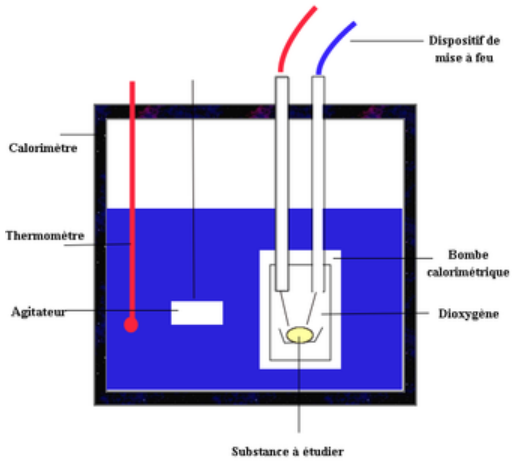


Figure A.1: Schéma simplifié d'une bombe calorimétrique

Dans cette étude, le pouvoir calorifique supérieur (PCS) des échantillons séchés à 105°C pendant 24 h a été déterminé à l'aide d'une bombe calorimétrique de la marque Parr 1261. Le pouvoir calorifique mesuré par la bombe calorimétrique est le PCS des échantillons secs. La mesure a été répétée en duplicata avec un écart type maximum de 0,5 $MJ.kg^{-1}$. La bombe est préalablement étalonnée avec l'acide benzoïque. Le protocole opératoire basé sur la méthode iso-péribole est alors le suivant:

-À l'aide d'une balance analytique (sensibilité de 0,1 mg), peser dans une capsule précisément ~0,5 g d'échantillon sec préalablement homogénéisé,

-Déposer la capsule dans la bombe et placer environ 10 cm de fil métallique préalablement pesé entre les électrodes de la bombe. Installer le fil au-dessus de l'échantillon de manière à former une boucle « ouverte ».

-Vérifier à l'aide d'un multimètre que la résistance électrique de l'ensemble de système est sensiblement nulle.

-Fermer la bombe en vissant à la main fermement mais sans forcer. Placer l'embout de remplissage sur la valve d'entrée et remplir la bombe avec 30 bars d'oxygène en appuyant sur la touche O_2 fill.

-Placer la bombe dans le seau calorimétrique préalablement rempli de ~2 kg d'eau distillée.

-Connecter le dispositif de mise à feu sur les deux bornes de la bombe et fermer le calorimètre.

-Sur le calorimètre, appuyer START, saisir l'identifiant puis la masse de l'échantillon.

-Une fois le résultat est affiché sur l'écran donné en $MJ.kg^{-1}$ (après signal sonore et visuel), ouvrir l'appareil, sortir la bombe de l'eau et la porter sous la hotte. Dévisser la valve de décompression de façon que les gaz s'évacuent avant d'ouvrir la bombe.

-Récupérer les morceaux de fil non brûlés et les peser pour déterminer la quantité réelle de fil réagie.

-Vider et nettoyer le seau et sécher tous les éléments de la bombe.

A.2.2: Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire permet de déterminer la composition massique en carbone, hydrogène, azote, soufre et en oxygène d'un échantillon donné. L'analyseur utilisé est le FLASH 2000 CHNOS/O (Thermo Scientific). Environ 0,5-1,0 mg d'échantillon est placé dans une nacelle en étain (dosage CHNS) ou en argent (dosage O). Pour le dosage de CHNS, une combustion rapide des échantillons à 1000°C est réalisée dans l'oxygène. Cette combustion transforme le carbone, l'hydrogène, l'azote et le soufre respectivement en CO_2, H_2O, NO_2, SO_2. Le mélange gazeux passe par une colonne chromatographique. Les différents constituants sont élués successivement et détectés à la sortie par un détecteur à conductivité thermique. Les teneurs en C, H, N et S sont calculés à partir d'un étalonnage réalisé avec des substances de référence (sulfanilamide et BBOT). Pour doser l'oxygène, l'échantillon est pyrolysé à 950°C sous hélium. Les différents éléments gazeux sont séparés dans une colonne chromatographique puis analysés par un détecteur à conductivité thermique (Hervy, 2016). La teneur d'échantillon en oxygène est déterminée à partir des mêmes substances de références pour doser le CHNS (sulfanilamide et BBOT).

Les résultats d'analyse élémentaire permettent le calcul du taux de rétention du carbone de la matière première dans les hydro-chars produits comme suit (Pala et *al.*, 2014):

$$\text{Taux rétention carbone (\%)} = \frac{\text{Carbone (\%)}_{\text{Hydro-char}} \times \text{masse}_{\text{hydro-char secs}}}{\text{Carbone (\%)}_{\text{GOS}} \times \text{masse}_{\text{GOS secs}}} \qquad \text{(A.1)}$$

A.2.3: Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet la caractérisation des matériaux par mesure directe de l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps sous une atmosphère gazeuse contrôlée (oxydante, inerte…). L'ATG est réalisée avec l'appareil STA 449 F3 de la marque NETZSCH (figure A.2). L'analyseur est équipé d'une microbalance électronique dont la portée peut atteindre une masse maximum de 500 mg. Le four en carbure de silicium est équipé d'un élément chauffant qui permet de monter en température avec une vitesse de chauffe maximale de 50°C.min^{-1} et cela jusqu'à une température maximale de 1600°C.

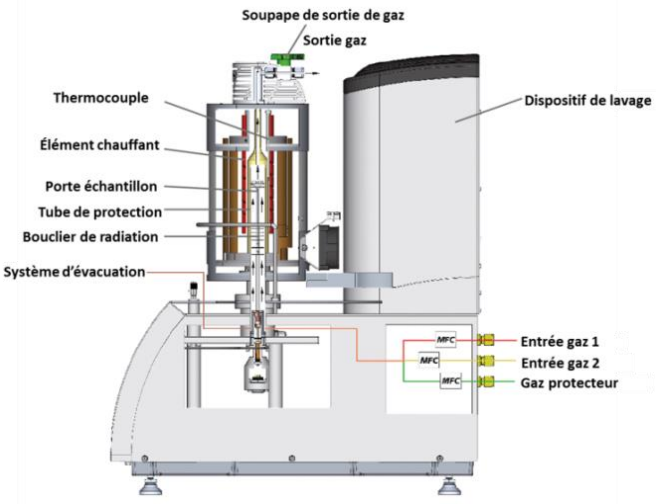


Figure A.2: Schéma de l'analyseur NETZSCH

Nous avons choisi l'ATG pour suivre la décomposition de la biomasse et des hydro-chars à des températures choisies, en atmosphère inerte ou oxydante, afin d'étudier leur comportement thermique de pyrolyse et de combustion. Ainsi de déterminer l'analyse immédiate (matière volatile, carbone fixe, cendres) et les vitesses maximales de dégradation des échantillons. La figure A.3 regroupe les informations collectées à partir des données de l'ATG.

- **Protocole**

Pour éviter l'épuisement des échantillons et l'encrassement du four avec les résidus de pyrolyse (atmosphère inerte), nous avons fixé une prise d'échantillon d'environ 50 mg pour réaliser l'ATG. La programmation de la température est réalisée sur 5 étapes (figure A.3) conformément aux standards européens pour la détermination des paramètres d'analyse immédiate des matériaux:

-une rampe de chauffage de 10°C.min^{-1} de 25°C à 900°C sous atmosphère inerte (N_2=79 ml.min^{-1});

-un palier de 7 min à 900°C sous atmosphère inerte;

-une rampe de refroidissement de 40°C.min^{-1} de 900°C à la température de combustion (biomasse: 550°C, hydro-char: 815°C);

-un palier de 2 h à la température choisie pour assurer la combustion (N_2/O_2 =79/21 ml.min^{-1}) totale de l'échantillon.

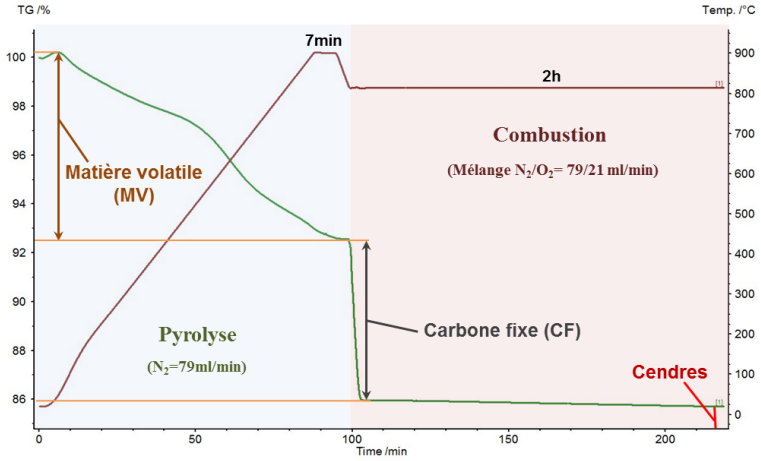


Figure A.3: Programme d'analyse et informations collectées des données de l'ATG

A.2.4: Analyse immédiate

L'analyse immédiate couvre la détermination des paramètres suivants: taux d'humidité, fraction en matière volatile, pourcentage de carbone fixe et taux de cendres. Ces paramètres sont déterminés à partir des données d'ATG (figure A.3) sauf pour le taux d'humidité déterminé par méthode gravimétrique.

- **Taux d'humidité**

Le taux d'humidité (TH) est mesuré par méthode gravimétrique conformément à la norme européenne EN 14774-3: 2009: E (CEN, 2009a). Environ 7 g d'échantillon est placé dans une étuve à 105°C. Nous avons considéré que la masse est stabilisée après 24 h de séchage. La perte de masse correspond à la teneur massique en humidité de l'échantillon.

- **Matière volatile**

La détermination de la fraction en matière volatile (MV) consiste à maintenir la biomasse brute et les hydro-chars à 900°C pendant 7 min sous atmosphère inerte (azote) selon

la norme européenne EN 15148: 2009: E (CEN, 2009b). Le pourcentage de la matière volatile correspond à la perte de masse d'échantillon après la déduction de la perte de masse due à l'évaporation d'eau d'humidité.

- **Taux de cendres**

Le taux de cendres représente la quantité de matière inorganique contenue dans un échantillon. Le taux de cendres est obtenu par combustion d'échantillon à 550°C pour la biomasse et 815°C pour les hydro-chars (EN 14775: 2009: E) pendant 2 h (CEN, 2009c). Il correspond à la quantité du résidu après la combustion du substrat formé pendant l'étape de pyrolyse. La détermination de taux de cendres permet le calcul de taux d'élimination de cendres présents dans la biomasse au cours de procédé HTC comme suit:

$$\text{Taux élimination cendres (\%)} = 100 - \frac{\text{Taux cendres}_{\text{Hydro-char}}(\%)}{\text{Taux cendres}_{\text{GOS}}(\%)} \times \text{Rendement massique (\%)}_{\text{hydro-char}} \quad \text{(A.2)}$$

- **Carbone fixe**

Le carbone fixe (CF) est la différence de masse entre le résidu solide après l'étape de pyrolyse (carbone fixe + cendres) et les cendres obtenues suite à la combustion d'échantillon. Le carbone fixe résulte d'un calcul et non d'une analyse. Il est donné par la relation suivante (Deloye, 2007):

$$\text{Carbone fixe} = 100 - [\text{taux d'humidité} + \text{taux de cendres} + \text{matière volatile}](\%) \quad \text{(A.3)}$$

A 2.5: Dosage extractibles, hémicellulose, cellulose et lignine insoluble dans l'acide

L'analyse des extractibles, d'hémicellulose, de cellulose et de la lignine insoluble dans l'acide a été effectuée suivant le protocole décrit par (Collard, 2012; Li et *al.*, 2004; Selvaraju and Bakar, 2017). L'analyse a été réalisée au moins deux fois avec un écart-type maximal de 3,3%. Ci-après les différentes étapes du protocole adopté.

L'échantillon est préalablement broyé, tamisé (<500 µm) et séché à 105°C pendant 12 h.

- **Teneur en extractibles soluble dans le toluène-éthanol**

Une prise d'échantillon de 3 g (m_1) a été utilisée pour extraire les extractible. L'échantillon est dispersé dans 150 mL d'une solution de toluène – éthanol (2:1). Le mélange

est maintenu sous agitation pendant 3 h. Le résidu obtenu par filtration Büchner est séché à 105°C pendant 2 h et ensuite pesé (m_2). La masse des extractibles correspond à la perte en masse de l'échantillon. La fraction des extractibles est déterminée comme suit:

$$Ex\ (\%) = (m_1 - m_2)/m_1 \times 100 \qquad (A.4)$$

Le résidu obtenu est utilisé pour la détermination des teneurs en hémicellulose et en lignine insoluble dans l'acide.

- **Teneur en hémicellulose**

Une prise d'échantillon de 1 g (m_3) du résidu est dispersée dans 150 mL d'une solution de NaOH (20 g/L). Le mélange est placé dans un ballon et surmonté dans un système de reflux. Il est porté à ébullition pendant 3,5 h. Le solide obtenu par filtration Büchner est lavé à 4 reprises avec 150 mL d'eau distillée afin d'éliminer les ions Na^+. Il est ensuite séché à 105°C pendant 24 h et pesé (m_4). La teneur en hémicellulose H (%) est déterminée à partir de la perte en masse de l'échantillon suite à ce traitement:

$$H\ (\%) = (m_3 - m_4)/m_3 \times (100 - Ex) \qquad (A.5)$$

- **Teneur en lignine insoluble dans l'acide**

Un volume de 30 mL d'acide sulfurique à 72 % est doucement versé sur une masse d'environ 1 g (m_5) du résidu de biomasse obtenue de l'étape d'extraction au toluène et éthanol. Le mélange est maintenu à une température comprise entre 8°C et 15°C pendant 24 h. Un volume de 300 mL d'eau distillée est ensuite ajouté et le tout est porté à ébullition pendant 1 h avec un système de reflux. Le solide obtenu est filtré sur Büchner, lavé sur filtre à 3 reprises avec 150 mL d'eau distillée pour éliminer les ions SO_2^{-4}, séché à 105°C pendant 24 h et pesé (m_6). La teneur en lignine L (%) est déterminée à partir de la masse finale du résidu solide:

$$L\ (\%m) = m_6/m_5 \times (100 - Ex) \qquad (A.6)$$

- **Teneur en cellulose**

La teneur en cellulose C (%m) est déterminée par différence:

$$C\ (\%m) = 100 - Ex - H - L \qquad (A.7)$$

A 2.6: Teneur en huile résiduelle (Méthode de Soxhlet)

L'extraction Soxhlet a été utilisée pour déterminer la teneur des grignons d'olive en huile résiduelle. Le dispositif expérimental est présenté dans la figure A.4. Les vapeurs de solvant traversent l'extracteur de Soxhlet et se condensent au niveau du réfrigérant avant de s'écouler au travers l'échantillon dans la cartouche. Il s'agit d'une distillation-condensation en circulation continue du solvant dans l'échantillon. Un siphon permet au solvant de s'écouler de la cartouche pour retourner dans le ballon. Le solvant peut donc recommencer un nouveau cycle d'évaporation et de condensation.

- **Protocole**

-Séchage des grignons d'olive dans l'étuve à 105°C pendant 24 h.
-Remplissage de la cartouche en cellulose avec de grignons secs (m_1 = ~20 g).
-Chauffage du ballon à 90°C pour faire bouillir l'hexane (~200 g).
-Réalisation de 6 passages dans l'extracteur de Soxhlet de l'hexane accompagné des substances extraits pendant 2 h.
-La séparation du solvant de l'extrait est faite par évaporation sous pression réduite dans un évaporateur rotatif (90°C, 900 mbar).
-L'extrait est pesé (m_2) et rapporté à la masse (m_1) de grignons secs pour déterminer leur teneur en huile résiduelle en pourcentage massique.

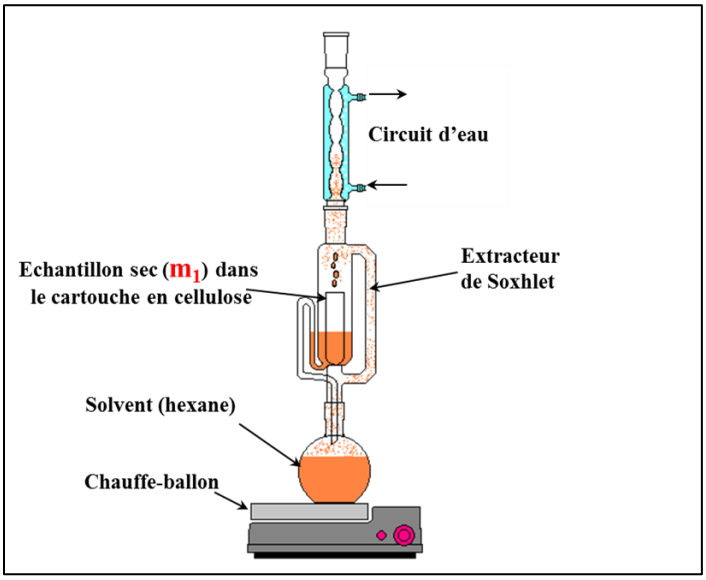


Figure A.4: Dispositif expérimental d'extraction Soxhlet

A 2.7: Mesure de la densité des matériaux par pycnomètrie

Pour mesurer la densité des grignons d'olives et des hydro-chars, on utilise un pycnomètre. Il s'agit d'un flacon en verre (~25 cm^3) qui possède un goulot rodé dans lequel peut s'adapter un bouchon percé d'un tube. Le rôle de ce tube est de fixer la valeur du volume de liquide contenu dans le pycnomètre. Ci-après les différentes étapes du protocole adopté conformément aux procédures établies au niveau international.

-Détermination de la masse du pycnomètre remplie (M') avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et fermeture avec le bouchon.
-Détermination de la masse (M_S) du solide.
-Introduction du solide dans le pycnomètre et ajout de l'eau distillée jusqu'à trait de jauge.
-Replacer le bouchon et déterminer la masse (M'') de l'ensemble (eau + solide).

La densité (ρ_S) des grignons et des hydro-chars est donnée par la relation:

$$\rho_s = \frac{M_s}{M'-M''+M_s} \times \rho_{eau} \qquad (A.8)$$

A 2.8: Mesure de la chaleur massique des grignons d'olive et de l'hydro-char

-Une masse (m_1) d'eau distillée tiède à une température (T_1) est versée dans un Dewar.
-Les échantillons sont portés à une température (T_2).
-Une masse (m_2) de l'échantillon porté à (T_2) est versée dans le Dewar rempli d'eau tiède à T_1.
-La température (T_3) à l'équilibre est notée.

Les échanges thermiques pour l'ensemble (Dewar + eau + échantillons solide) conduisent à un équilibre thermique à la température T_3. Le bilan énergétique relatif à cet ensemble s'écrit:

$$m_1 Cp_{eau} \times (T_1 - T_3) + Cp_{Dewar} \times (T_1 - T_3) + m_2 Cp_{échantillon} \times (T_2 - T_3) = 0 \qquad (A.9)$$

Le terme $Cp_{Dewar} \times (T_1 - T_3)$ est négligé donc l'équation s'écrit comme suit:

$$m_1 Cp_{eau} \times (T_1 - T_3) + m_2 Cp_{échantillon} \times (T_2 - T_3) = 0 \qquad (A.10)$$

$$\text{Donc : } Cp_{échantillon} = \frac{m_1 Cp_{eau}\,(T_3 - T_1)}{m_2 (T_2 - T_3)} \qquad (A.11)$$

Annexe 3: Méthodes d'analyse et de quantification des gaz

A 3.1: Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La composition de la phase gazeuse issue de l'HTC des grignons d'olive est déterminée à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse (CPG). La technique de chromatographie permet de séparer, identifier et quantifier les espèces présentes dans le gaz analysé. Elle permet d'analyser des mélanges de gaz ou de composé pouvant être volatilisés sans être décomposés (T_{eb} < 250°C) selon leurs volatilités et leurs affinités avec le gaz vecteur et la phase stationnaire. L'échantillon de gaz est injecté dans une colonne permettant une discrimination des espèces en fonction de leur vitesse de diffusion dans la colonne en fonction de leur poids moléculaire. Ainsi, en sortie de colonne, les gaz arrivent successivement dans un détecteur à conductivité thermique (TCD) qui mesure une différence de conductivité thermique entre le gaz vecteur et le gaz analysé et délivre un signal électrique permettant de tracer un chromatogramme. Deux appareils sont utilisés pour analyser les gaz:

A.3.1.1) Analyse par CPG

Le premier appareil est un chromatographe Shimadzu série GC-2014 utilisé pour analyser les gaz stockés dans des ballons en verre. L'azote est utilisé pour analyser l'H_2, CH_4 et CO_2 et l'hélium pour le CO. Un détecteur à conductivité thermique (TCD) est utilisé à 250°C avec une durée d'analyse de 15 min. L'appareil est équipé de trois colonnes:

-Colonne de déshydratante: retient l'eau présente dans les échantillons pour ne pas abimer les autres colonnes;
-Colonne Poraplot: détection de CO_2 et d'hydrocarbures (1,8 IN × 2,1mm);
-Tamis moléculaire: détection d'H_2, CO, CH_4 et de N_2.

<u>Conditions d'injections:</u> T_{four} =250°C, Débit $_{gaz\ vecteur}$= 60 ml/min, T_{TCD}= 250°C, $T_{injection}$= 200°C, $P_{injection}$ = 200 mbar, $P_{gaz\ vecteur}$ = 8 bars.

- **Protocole**

-Placer le ballon sans ouvrir son bouchon, à l'aide de la pince métallique.
-Ouvrir légèrement le ballon, puis ouvrir légèrement la vanne pour introduire dans la boucle d'injection 200 mbar d'échantillon.
-Cliquer sur « Autozero » afin de ramener la ligne de base à zéro.

-Appuyer sur « Start » sur l'ordinateur et sur le CPG.

La boucle d'injection de ce chromatogramme fait un volume d'environ 800 ml supérieur généralement à la quantité du gaz produit lors de nos expériences HTC. Pour remédier à ce problème et analyser d'autres composés non-détectés par la CPG, nous avons utilisé la micro-GC pour analyser les gaz.

A.3.1.2) Analyse par µ-GC

Le deuxième appareil s'agit d'une Micro-GC de type SALIA4 de la marque SRA Instruments. Cet appareil est utilisé pour analyser les gaz HTC stockés dans les sacs. Un logiciel de pilotage (SOPRANE) gère les analyses et l'exploitation des résultats. L'appareil est équipé de trois colonnes permettant la séparation de différents constituants du gaz. L'hélium et l'argon sont utilisés comme gaz vecteurs. Chaque analyse dure 180 s pour détecter les gaz suivants:

-Module A (voie: MS5A): H_2, O_2, N_2, CO et CH_4;

-Module B (voie: PPU): CO_2, H_2S et hydrocarbures légers;

-Module C (voie: Stabilwax): acétone, méthanol, benzène et toluène.

<u>Conditions d'injections:</u> T_{four} =75-100°C, $T_{injection}$= 90°C, $P_{colonne}$= 18 psi, $P_{injection}$ = 1 bar, $P_{gaz\ vecteur}$ = 5,6 bars.

- **Protocole**

Le protocole d'analyse des gaz par µ-GC stockés dans le sac s'effectue comme suit:

-Brancher la vanne V_1 (figure A.5) suivie d'un débitmètre (ProFLOW 6000, RESTEK®) à la sortie de la µ-GC.
-Brancher le sac de stockage des gaz HTC à l'entrée de la µ-GC.
-Ouvrir la vanne V_1 à la sortie de la µ-GC et allumer le débitmètre.
-Ouvrir le sac.
-Presser légèrement le sac en laissant passer un débit entre 20 et 30 ml/min pendant 30s.
-Fermer la vanne V_1.
-Passer les analyses en utilisant le logiciel Soprane.

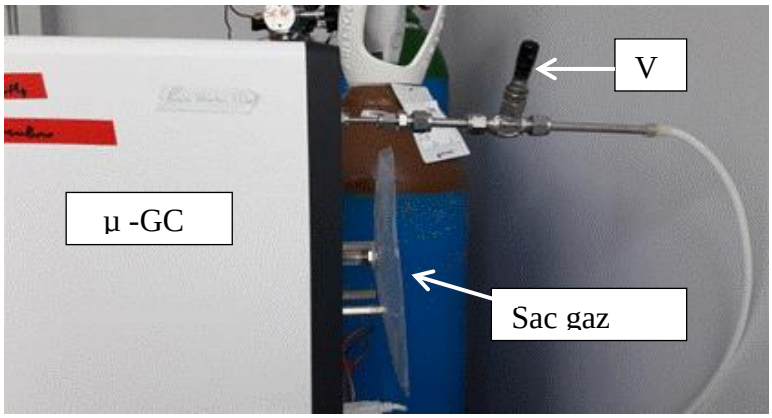


Figure A.5 : Montage d'analyse µ -GC

A 3.2: Protocole de prélèvement et de mesure du volume des gaz

Au cours de ce travail, nous avons utilisé deux autoclaves non-agités de 50 ml et 250 ml et un réacteur agité de 300 ml. Ci-après les protocoles de prélèvement et de mesure de gaz correspondant à chaque réacteur.

A 3.2.1) Réacteur autoclave non-agité de 50 ml

Afin de quantifier les gaz produits au cours de l'HTC dans le réacteur de 50 ml, nous avons considéré conformément à la littérature que les gaz produits sont majoritairement composés de CO_2 (Volpe et *al.*, 2015). Le volume occupé par les gaz (V_{exp} à T_{exp}) est calculé par différence (V_{exp} = volume total ─ volume du liquide HTC ─ volume d'hydro-char). Le volume total mesuré (~66 ml) inclut le volume du réacteur, des conduites et des vannes du dispositif expérimental utilisé. Pour calculer le volume du liquide HTC et du solide, des valeurs de densité de 0,37 et de 1 ont été utilisées respectivement pour l'hydro-char et pour le liquide HTC. La pression P_{exp} et la température T_{exp} du réacteur sont enregistrées en fin d'expérience HTC et permettent la quantification des gaz produits à l'aide de l'équation des gaz parfaits.

A 3.2.2) Réacteur autoclave non-agité de 250 ml

Les gaz produits dans l'autoclave non-agité de 250 ml sont évacués et stockés dans un ballon en verre en attendant leur analyse par CPG. La hauteur du volume occupé par le mélange solide/liquide à l'intérieur de l'autoclave est mesurée à la fin de chaque expérience. Le volume occupé par les gaz (V_{exp} à T_{exp}) est calculé par différence (V_{exp} = volume du réacteur ─ volume du mélange liquide/solide). Le volume du mélange liquide/solide est calculé comme suit: diamètre de réacteur × hauteur de mélange. La pression P_{exp} et la

température T_{exp} du réacteur sont enregistrées en fin d'expérience et permettent la quantification des gaz produits avec la loi des gaz parfaits.

A 3.2.3) Réacteur autoclave agité de 300 ml

Dans les réacteurs de 50 ml et 250 ml, le volume des gaz HTC récupérés est insuffisant pour les quantifier et les analyser simultanément. Afin de remédier à ce problème, nous avons mis en place au cours de ce travail des protocoles de prélèvement et de quantification des gaz HTC produits dans le réacteur agité de 300 ml.

À la fin du palier de température, le réacteur agité de 300 ml est refroidi à température ambiante par circulation d'air. La pression (P_{exp}) et la température (T_{exp}) du réacteur à froid sont enregistrées et permettent de quantifier les gaz avec la loi des gaz parfait. Ensuite, le protocole de prélèvement et la détermination du volume des gaz HTC est appliqué.

- **Prélèvement gaz HTC**

-Le réacteur est purgé ~1 bar à pression ambiante pour éviter le bouchage de la sortie gaz avec les particules solides.
-Ouvrir doucement la vanne de sortie gaz pour remplir le sac de stockage gaz (figure A.6).
-Une pression P_i d'environ 6 bars est laissée dans le réacteur à chaque expérience.
-Le sac sera utilisé pour analyser les gaz HTC récupérés par micro-GC.

Figure A.6 : Sac prélèvement gaz HTC

- **Mesure volume des gaz HTC**

Une fois la procédure de prélèvement des gaz est fini, la vanne de sortie gaz est fermée et les P_i = ~6 bars restants dans le réacteur seront utilisées pour déterminer le volume des gaz

HTC à température ambiante. Le dispositif expérimental de détermination du volume des gaz est présenté dans la figure A.7.

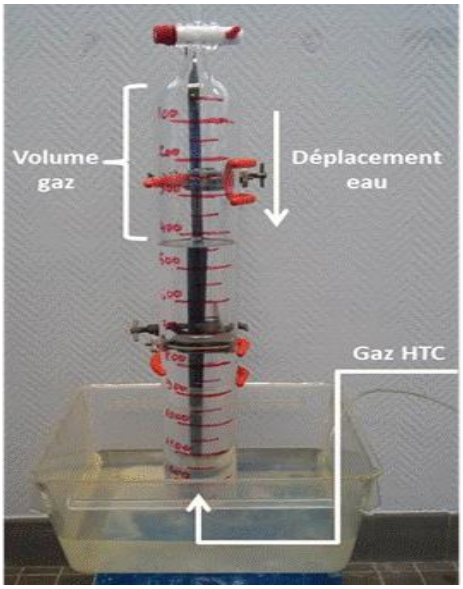


Figure A.7 : Dispositif expérimental de mesure de volume des gaz

L'éprouvette est placée retournée sur une bassine remplie d'eau et elle aussi remplie d'eau à l'aide d'une pompe à vide de manière qu'il ne reste plus d'air à l'intérieur. Une fois rempli, un tuyau, connecté à la sortie du réacteur, est plongé dans l'eau et placé en dessous de l'éprouvette et le gaz produit se déplace directement à l'intérieur de l'éprouvette. Ci-après les étapes de mesure du volume du gaz.

-Noter P_i dans le réacteur et ouvrir doucement la vanne de sortie du gaz.
-S'assurer que les bulles formées passent à l'intérieur de l'éprouvette au cours de la mesure.
-Le gaz est recueilli dans l'éprouvette provoquant une baisse de niveau d'eau.
-Quand les bulles disparaissent, la baisse du niveau d'eau donne le volume du gaz HTC (V') à pression atmosphérique relevée grâce aux graduations de l'éprouvette.
-Noter P_f pression finale à la fin de la mesure.
-$(P_i - P_f)$ donne P`: pression du gaz introduit dans l'éprouvette.

Le volume du gaz est donné en (L) avec la relation suivante:

$$V_{Gaz\ HTC} = \frac{P_{atm} V'}{P`} \qquad (A.12)$$

A 3.3: Quantification des gaz

Le nombre de mole des gaz HTC (n_z) peut être calculé avec la loi des gaz parfait:

$$n_z = \frac{P_{exp} V_{Gaz\ HTC}}{RT_{exp}} \quad (A.13)$$

Avec P_{exp} : Pression expérimentale du réacteur à température ambiante (Pascal)

$V_{Gaz\ HTC}$: Volume du gaz HTC calculé précédemment (m^3)

R : Constante des gaz parfaits (8,31 $J.K^{-1}.mol^{-1}$)

T_{exp} : Température du réacteur refroidi à la circulation d'air (K)

La masse des gaz produits ($m_{Gaz\ HTC}$) peut être calculée avec les équations suivantes:

$$m_z = n_z \times M_z \quad (A.14)$$

$$m_{Gaz\ HTC} = \sum m_z \quad (A.15)$$

Avec m_z : masse d'un gaz produit z (g)

M_z : masse molaire d'un gaz produit z ($g.mol^{-1}$)

Annexe 4: Méthodes d'analyse du liquide HTC

A.4.1 : Dosage du carbone organique total (COT)

Le COT-mètre (VarioTOC cube de la marque Elementar) est un appareil qui permet de mesurer la quantité du carbone dans un échantillon liquide dans un four en présence de catalyseur (HCL à 0,8%). À l'aide d'un détecteur infrarouge, il mesure la quantité de CO_2 issue de l'oxydation des atomes du carbone organique avec un signal proportionnel à la quantité du carbone. Pour nos analyses, nous avons utilisé le COT en mode CT (Carbone Total) avec une durée d'analyse de 5 min.

- **Protocole**

-La température du four doit être réglée à 800°C et le débit d'O_2 à ~1 bar.
-L'échantillon liquide est préalablement dilué entre 10 et 40 fois.
-Une quantité d'échantillon dilué (>10 ml) est transvasée dans un bécher.
-Un mini agitateur est placé dans le bécher afin d'homogénéiser la solution.

-Introduire séparément deux tuyaux transparents dans le bécher pour (i) prélever, et (ii) barboter la solution afin d'éliminer les carbones volatiles et les carbonates.
-Effectuer les analyses avec un volume d'injection de 0,2 mL pour évaluer la répétabilité.

- **Étalonnage du COT**

Nous avons utilisé une solution de glucose ($C_6H_{12}O_6$) à 4000 ppm en tant qu'étalon qui correspond à une concentration 1600 ppm en carbone. Le volume d'injection varie de 0,05 µL à 2 µL pour ajuster la concentration de l'échantillon en carbone de 400 à 1600 ppm.

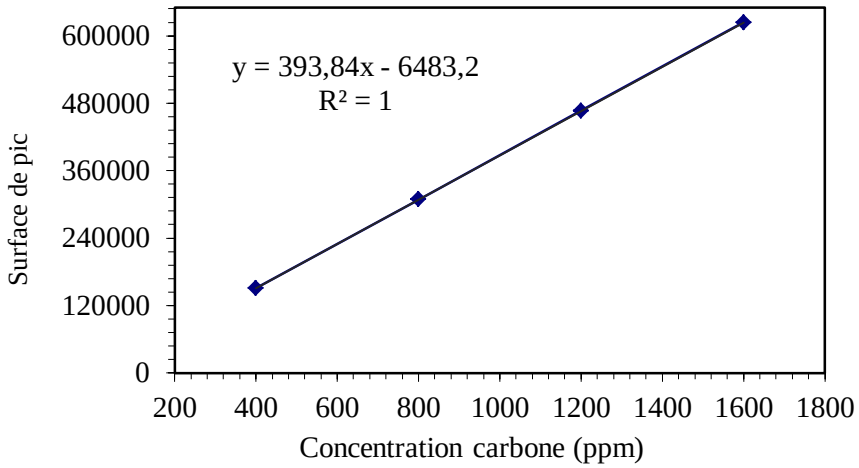


Figure A. 8: Droite d'étalonnage de COT entre 400 et 1600 ppm

A.4.2: Analyse des composés phénoliques totaux

La teneur en composés phénoliques totaux des échantillons liquides a été déterminée par la méthode de Folin-Ciocalteu. Le réactif utilisé est sensible aux composés réducteurs et plus particulièrement aux composés phénoliques, qui produisent une coloration bleue durant la réaction. Cette coloration est mesurée à l'aide d'un spectromètre (Carry 60 UV-Vis), et donne, après l'établissement d'une courbe d'étalonnage, la teneur en composés phénoliques totaux exprimée en milligramme d'équivalent par litre. Lors de nos analyses, les résultats sont exprimés en milligramme d'équivalent acide gallique par litre de solution (Bastola et *al.*, 2017). Enfin, la réaction ainsi que le développement de la couleur demande au moins 90 min d'attente dans le noir.

- **Mode opératoire**

Les analyses ont été effectuées en respectant le protocole suivant:

-entre 0,5 mL d'échantillon est introduit dans un flacon, à l'aide d'une micropipette.

-500 µL du réactif de Folin-Ciocalteu sont ajoutés à l'aide d'une micropipette.

-2 mL d'une solution de Na_2CO_3 à 10% en masse sont ajoutés à l'aide d'une micropipette.

-5 mL d'eau distillée sont ajoutés à l'aide d'une micropipette.

-le flacon est fermé à l'aide et son contenu est homogénéisé par agitation en Vortex.

-Attendre 90 minutes avant de lire l'absorbance au spectromètre à 760 nm.

- **Étalonnage**

Pour établir la courbe d'étalonnage, représentée sur la figure A.9, l'acide gallique a été utilisé afin de réaliser la gamme étalon. La concentration de la solution varie de 25 à 200 $mg.kg^{-1}$. Cette méthode de dosage des composés phénoliques totaux a été exploitée car le coefficient de corrélation de la droite d'étalonnage est voisin de 1 (0,9979).

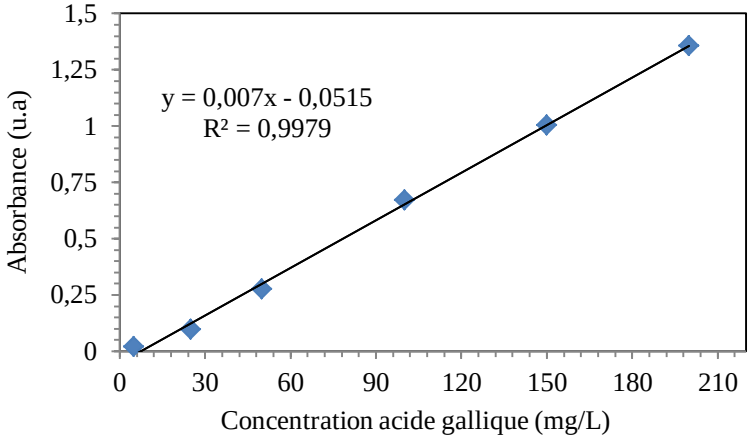


Figure A.9: Droite d'étalonnage pour le dosage des composés phénoliques totaux par la méthode de Folin-Cioacalteu

A.4.3: Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)

La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) permet la séparation analytique des molécules d'un composé ou d'un mélange selon leur hydrophobicité. L'échantillon liquide est poussé par une phase mobile dans la phase stationnaire composée de grains solides très fins. Le débit d'éluant est assuré à l'aide d'une pompe à haute pression. Dans la colonne, les composés sont séparés l'un de l'autre en fonction de leurs diverses affinités à l'égard des phases stationnaire et mobile. En sortie de la colonne, le détecteur (UV) permet la détection des composés. Des détecteurs UV basés sur la mesure de la longueur d'onde des composés ont été utilisés dans ce travail. Le schéma (figure A.10) présente le principe général de la chromatographie en phase liquide à haute performance.

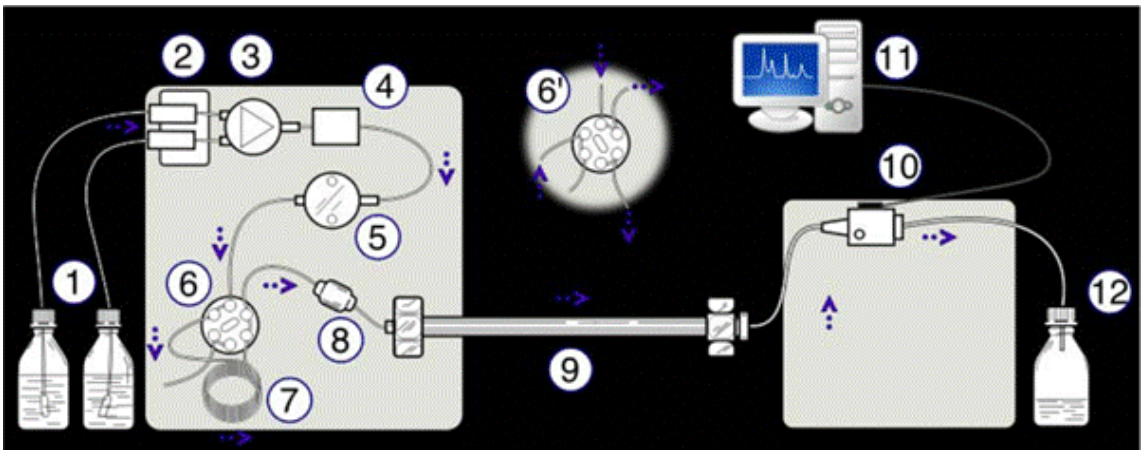


Figure A.10 : Schéma du principe de la chromatographie en phase liquide à haute performance. 1-Réservoirs des solvants, 2-Dégazeur, 3-Valve de gradient d'élution, 4-Doseur de phase mobile, 5-Pompe à haute pression, 6-Vanne d'injection en position "*inject*", 6'-Vanne d'injection en position "*load*", 7-Boucle d'injection de l'échantillon, 8–Pré-colonne, 9-Colonne analytique, 10–Détecteur, 11-Acquisition du signal, 12-Décharge déchets (Penchev, 2010)

A.4.4: Analyse des acides organiques (formique, lactique, acétique)

Le système HPLC comprend les éléments suivants pour l'analyse des acides organique:

-Pompe: Prostar (VARIAN);

-Injecteur SpectraSYSTEM AS3000;

-Colonne LiChrospher® RP-18 (5µm);

-Intégrateur Star 800 (VARIAN);

-Détecteur UV SPD-6A Shimadzu.

L'analyse des acides formique, lactique et acétique a été effectuée suivant le protocole décrit par (Feng et *al.*, 2015) avec quelques modifications. L'éluant utilisé est une solution aqueuse de NaH_2PO_4 (0,1M) préparée dans l'eau ultra pure. Sa valeur de pH est ajustée à 2,8 avec l'acide phosphorique. Le débit d'éluant est égal 0,6 ml/min et le volume injecté à 10 µl. Les analyses sont effectuées à 35°C alors que le spectre UV du détecteur est fixé à 210 nm. Les échantillons liquides sont dilués (10 à 40 fois) et filtrer à 0,2 µL avant chaque analyse.

Les solutions standards ont été préparées à partir d'acide formique (SIGMA-ALDRICH, ≥95%), d'acide lactique (VWR Chmicals, 90%) et d'acide acétique (ELVETEC SERVICE, 95-100%). Les solutions ont été préparées en diluant la solution standard avec l'eau distillée. La figure A.11 présente les courbes d'étalonnage des acides organiques analysés.

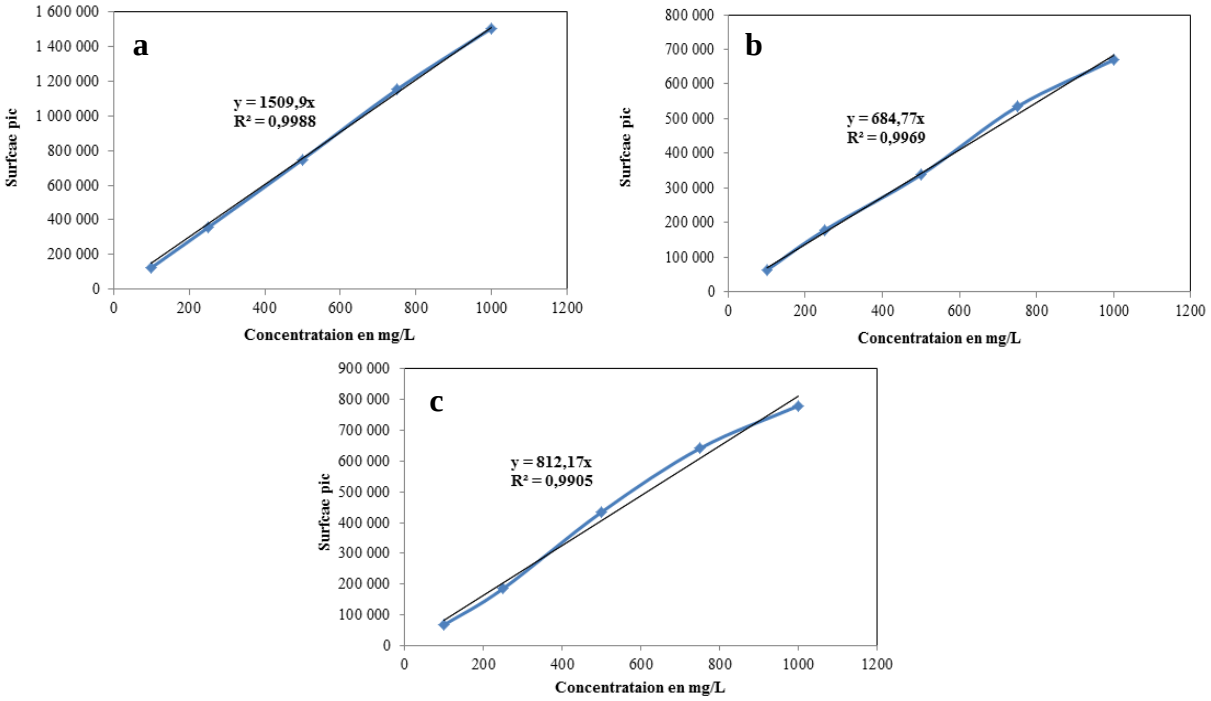


Figure A. 11: Droites d'étalonnage **(a)** d'acide formique (temps $_{réponse}$ = ~4,3 min), **(b)** d'acide lactique (temps $_{réponse}$ = 6 ,2 min), et **(c)** d'acide acétique (temps $_{réponse}$ = ~6,8 min)

A.4.5 : Analyse des dérivés de furfurals (HMF, furfural)

Le système HPLC comprend les éléments suivants pour analyser le furfural et le 5-HMF:

-Pompe : SpectraSYSTEM P4000;
-Dégazeur-1310;
-Injecteur Autosampler MODEL 400 (VARIAN);
-Colonne LiChrospher® RP-18 (5µm);
-Intégrateur C-R5A (SHIMADZU);
-Détecteur UV SpectraSYSTEM UV2000.

L'éluant utilisé est un mélange d'eau ultra pure (500 mL), acidifiée avec 5 mL d'acide formique, et de méthanol. L'analyse s'effectue en deux étapes: (1) eau acidifiée: méthanol = 90:10% pendant 8 min, (2) eau acidifiée: méthanol = 70:30% pendant 22 min. Les analyses sont effectuées à 30°C alors que le spectre UV du détecteur est fixé à 285 nm. Les échantillons liquides sont dilués (10 à 40 fois) et filtrer à 0,2 µL avant chaque analyse.

Les solutions standards ont été préparées à partir de furfural (SIGMA-ALDRICH, 99%) et de 5-(hydroxy-méthyl)-furfural pur (SIGMA-ALDRICH). Les solutions ont été préparées

en diluant la solution standard avec l'eau distillée. La figure A.12 présente les courbes d'étalonnage de furfural et de 5-HMF.

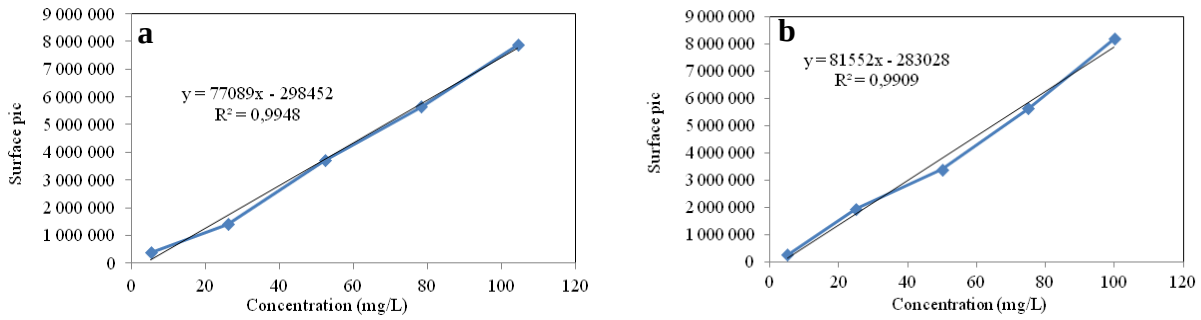


Figure A. 12: Courbes d'étalonnage **(a)** de 5-HMF (temps $_{réponse}$ = ~ 10 min) et **(b)** de furfural (temps $_{réponse}$ = ~17 min)

A.4.6 : Mesure de taux de cendres et de la matière sèche du liquide HTC

La mesure de taux de cendre du liquide HTC vise à vérifier le transfert d'une partie de la matière minérale dans la phase liquide au cours de procédé HTC. La détermination de taux de cendre du liquide HTC s'effectue comme suit:

-séchage d'une masse (m_1) du liquide HTC dans l'étuve à 105°C jusqu'à une masse constante.

-le résidu obtenu représente la masse de la matière sèche du liquide HTC. Pour déterminer le taux de cendres de ce dernier, on réalise une combustion à 850°C pendant 72 h.

-la masse du résidu de combustion (m_2) permet de déterminer le taux de cendre du liquide HTC avec l'équation:

$$\text{Taux de cendres liquide HTC} = \frac{m_2}{m_1} \qquad (A.16)$$

A.4.7: Analyse des sucres par la méthode d'Anthrone

La détermination de la concentration des sucres dans le liquide HTC a réalisée avec la méthode d'Anthrone (Laurentin and Edwards, 2003; Le and Stuckey, 2016; Rondel et *al.*, 2013). L'analyse est basée sur la mesure de l'absorbance d'un complexe de furfural formé par hydrolyse acide suite à l'ajout du réactif d'Anthrone à l'échantillon. À l'aide d'une micropipette, 0,2 mL de la solution d'Anthrone (0,2 $g.L^{-1}$ préparée dans de l'acide sulfurique pur à 96%) est ajouté à 1 mL d'échantillon. Le mélange est chauffé à 80°C pendant 30 min.

La couleur qui se développe pendant le chauffage est mesurée par absorption à l'aide d'un spectrophotomètre (Technologies Cary60 UV-Vis) en lecture simple à 625 nm.

Pour réaliser la courbe d'étalonnage, nous avons choisi le glucose comme étalon. Une solution mère de glucose à 1000 ppm a été préparée permettant d'effectuer plusieurs dilutions pour obtenir des solutions filles entre de 25 ppm et 400 ppm. La figure A.13 présente la courbe d'étalonnage des sucres en utilisant le glucose comme étalon.

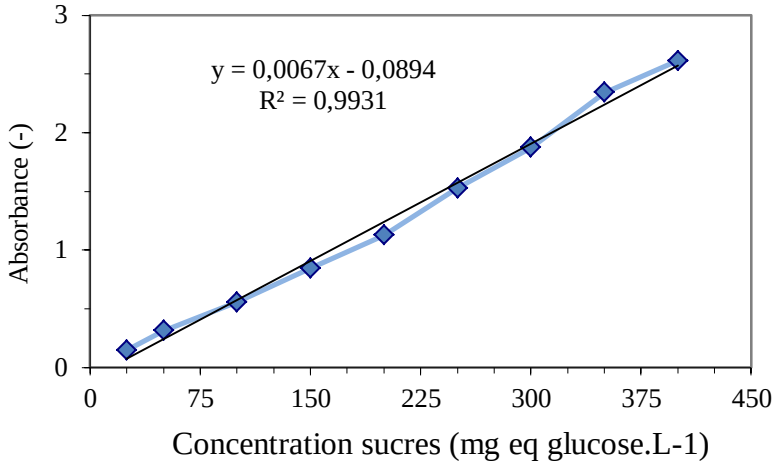


Figure A.13: Droite d'étalonnage pour le dosage des sucres par la méthode d'Anthrone

A.4.8: Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

Les normes exigées par la législation autorisant la réutilisation des eaux usées ou leur rejet dans la nature sont basées sur leur concentration en DCO. Cette analyse permet de quantifier la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les composés organiques présents dans le liquide conformément à la norme DIN ISP 15705. L'oxydation s'effectue à chaud, en milieu acide, en présence d'un excès d'oxydant. L'analyse DCO est exprimée en $mg.L^{-1}$.

L'échantillon est préalablement filtré et dilué. Environ 3 mL d'échantillon sont versés dans un tube de test DCO (COD Cell Test C4/25) contenant un mélange d'acide sulfurique, de dichromate de potassium et de sulfate de mercure. Le principe est basé sur l'oxydation de $K_2Cr_2O_7$. La demie équation $Cr^2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr_3^+ + 7\ H_2O$ montre qu'en milieu acide, le dichromate cède des électrons afin de se réduire en ion chromate (III) et oxyder les autres espèces. Le dichromate est jaune et l'ion chromate (III) est vert permettant son dosage par spectrométrie pour déterminer sa concentration par absorbance. Le tube de test DCO est agité et chauffé pendant 2 h à 180°C. Après 10 min de refroidissement à température ambiante, le tube est agité une deuxième fois. La concentration de l'échantillon en DCO est réalisée par lecture directe à l'aide d'un Photolab S6.

Références bibliographiques

Bastola, K.P., Guragain, Y.N., Bhadriraju, V., and Vadlani, P.V. (2017). Evaluation of Standards and Interfering Compounds in the Determination of Phenolics by Folin-Ciocalteu Assay Method for Effective Bioprocessing of Biomass. Am. J. An*al.* Chem. *08*, 416–431.

CEN (2009a). Solid biofuels - Determination of moisture content - Oven dry method - Part 3: Moisture in general analysis sample (Brussels, Bélgique: Europeen Committee for Standardization).

CEN (2009b). Solid biofuels - Determination of the content of volatile matter (Brussels, Bélgique: Europeen Committee for Standardization).

CEN (2009c). Solid biofuels - Determination of ash content (Brussels, Bélgique: Europeen Committee for Standardization).

Collard, F.-X. (2012). Nouvelles stratégies catalytiques pour la gazéification de la biomasse : influence des métaux imprégnés sur le mécanisme de pyrolyse. Thèse de doctorat. Université de Technolgie de Compiègne (UTC).

Deloye, A. (2007). Combustibles solides. Charbon-Echantillonnage et essais, caractérisation (Paris: Techniques de l'ingénieur).

Feng, Y., Yin, H., Wang, A., and Xue, W. (2015). Selectively catalytic oxidation of 1,2-propanediol to lactic, formic, and acetic acids over Ag nanoparticles under mild reaction conditions. J. Cat*al.* *326*, 26–37.

Hervy, M. (2016). Valorisation de chars issus de pyrogazéification de biomasse pour la purification de syngas: lien entre propriétés physico-chimiques, procédé de fonctionnalisation et efficacité du traitement. Thèse de dcotorat. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux.

Laurentin, A., and Edwards, C.A. (2003). A microtiter modification of the anthrone-sulfuric acid colorimetric assay for glucose-based carbohydrates. An*al.* Biochem. *315*, 143–145.

Le, C., and Stuckey, D.C. (2016). Colorimetric measurement of carbohydrates in biological wastewater treatment systems: A critical evaluation. Water Res. *94*, 280–287.

Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C., and Lu, Q. (2004). Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. Fuel Process. Technol. *85*, 1201–1211.

Pala, M., Kantarli, I.C., Buyukisik, H.B., and Yanik, J. (2014). Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. Bioresour. Technol. *161*, 255–262.

Penchev, P.I. (2010). Étude des procédés d'extraction et de purification de produits bioactifs à partir de plantes par couplage de techniques séparatives à basses et hautes pressions (Toulouse, INPT).

Rondel, C., Marcato-Romain, C.-E., and Girbal-Neuhauser, E. (2013). Development and validation of a colorimetric assay for simultaneous quantification of neutral and uronic sugars. Water Res. *47*, 2901–2908.

Selvaraju, G., and Bakar, N.K.A. (2017). Production of a new industrially viable green-activated carbon from Artocarpus integer fruit processing waste and evaluation of its chemical, morphological and adsorption properties. J. Clean. Prod. *141*, 989–999.

Volpe, R., Messineo, A., Millan, M., Volpe, M., and Kandiyoti, R. (2015). Assessment of olive wastes as energy source: pyrolysis, torrefaction and the key role of H loss in thermal breakdown. Energy *82*, 119–127.

Publications et communications liées à ce travail

PUBLICATIONS

Missaoui, A., Bostyn, S., Belandria, V., Cagnon, B., Sarh, B., and Gökalp, I. (2017). Hydrothermal carbonization of dried olive pomace: Energy potential and process performances. J. An*al.* Appl. Pyrolysis 128, 281–290.

Missaoui, A., Bostyn, S., Belandria, V., Sarh, B., and Gökalp, I. (2017). Assessing the Heat and Energy Balances of Hydrochar Production via Hydrothermal Carbonization of Olive Pomace. Eur. Biomass Conf. Exhib. Proc. *25th EUBCE-Stockholm 2017*, 1393–1398.

Diakaridia.S, **Missaoui.A.,** Bostyn.S., Belandria.V., Moscosa-Santillan.M., Gökalp.I. Optimization of agave salmiana bagasse conversion by hydrothermal carbonization (HTC). International Symposium of energy from biomass and waste. Proceeding 7TH VENICE2018.

COMMUNICATIONS NATIONALES ET INTERNATIONALES

Missaoui.A., Bostyn.S., Belandria.V., Sarh.B., Gökalp.I. Valorisation des déchets oléiques par carbonisation hydrothermale (HTC). 16ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Nancy, France, 2017. **ORALE.**

Missaoui.A., **Bostyn.S.**, Belandria.V., Sarh.B., Gökalp.I. Valorization of olive oil residues by hydrothermal carbonization. 1st International Symposium on Hydrothermal Carbonisation: Possibilities and Limits for Feedstock, Processes and Applications, Londres, UK, 2017. **ORALE.**

Missaoui.A., Bostyn.S., Belandria.V., Sarh.B., Gökalp.I. Utilisation de l'eau souscritique pour une future voie de la conversion énergétique de la biomasse humide. Séminaire au sein de l'Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité, et Environnement (ICARE), Orléans, France, 2017. **ORALE.**

Bostyn.S., Belandria.V., Missaoui.A., Elorf.A., Sarh.B., Gökalp.I. Valorisation des déchets agricole: Un vecteur pour la diversification énergétique de demain. Journée jeunes chercheurs organisée par la société chimique de France, Université de Tours, France, 2017. **ORALE.**

Missaoui.A., **Bostyn.S.,** Belandria.V., Sarh.B., Gökalp.I. Déchets agricoles : Un vecteur pour la diversification énergétique de demain. Évènement à l'occasion de la COP22 «Changement climatique : un combat sur les deux rives», Romorantin, France, 2016. **ORALE**

Sangare.D., **Missaoui.A.,** Bostyn.S., Belandria.V., Moscosa-Santillan.M., Gökalp.I. Optimization of agave salmiana bagasse conversion by hydrothermal carbonization (HTC). Chimiomètrie XVIII, Paris, France, 2017. **POSTER**.

Missaoui.A., **Bostyn.S.,** Belandria.V., Sarh.B., Gökalp.I. Élaboration et caractérisation d'hydro-char issu de la carbonisation hydrothermale (HTC) des grignons d'olive. 2èmes journées nationales fluides supercritiques, Bordeaux, France, 2016. **POSTER**

Missaoui.A., Bostyn.S., Belandria.V., Sarh.B., Gökalp.I. Carbonisation hydrothermale (HTC) des grignons d'olive : Caractérisations physico-chimiques des produits formés. Colloque francophone de Combustion et Pollution Atmosphérique, COMPOLA, Saïdia, Maroc, 2016. **POSTER**

Ayoub MISSAOUI

Étude de la conversion de la biomasse en énergie par un procédé hydrothermal de carbonisation
Caractérisation des produits issus des grignons d'olive

La carbonisation hydrothermale (HTC) est un procédé de conversion en énergie de la biomasse dans l'eau sous critique (180-250°C) à faibles pressions (10-40 bars). Ce procédé conduit à la production d'un matériau solide carboné appelé "hydro-char". L'objectif de ce travail est d'optimiser le procédé HTC par l'étude des performances de l'hydro-char comme source d'énergie. La biomasse étudiée est un résidu d'extraction d'huile d'olive dénommé grignons d'olive constitués de peau, de pulpe et de noyau (taux d'humidité de 70%). Ces grignons d'origine marocaine ont été préalablement séchés (GOS). Au cours de l'HTC, la biomasse est décomposée *via* des réactions de déshydratation et de décarboxylation. Les hydro-chars sont moins humides et plus riches en carbone que les GOS. Aussi, ils s'appauvrissent en cendres en les transférant dans la phase liquide. Les hydro-chars ont un PCS plus élevé que celui de la tourbe et de lignite. Les résultats montrent que le rendement et les propriétés de l'hydro-char dépendent surtout de la température du procédé. Pour mieux analyser l'effet des conditions opératoires, l'approche des plans d'expériences a été appliquée pour optimiser et modéliser le procédé HTC. Grâce au plan de Doehlert, on peut relier les propriétés de l'hydro-char avec son rendement massique et son comportement thermique de combustion. La représentation des surfaces de réponses a permis de définir les zones de production d'hydro-char avec ses propriétés permettant d'orienter l'élaboration de l'hydro-char pour répondre aux critères d'une application prédéfinie. Le liquide issu de l'HTC des GOS montre une sensibilité à la variation des conditions opératoires. Le carbone soluble dans ce liquide lui donne un pouvoir polluant. Pour le diminuer, deux procédés de traitement ont été testés: l'évaporation et l'oxydation en voie humide. Les résultats ont montré que la quantité d'eau utilisée pour le traitement est le facteur le plus influent sur le bilan énergétique du procédé HTC.

Mots clés: Biomasse, Carbonisation hydrothermale, Grignons d'olive, Hydrochar, Plan d'expérience, Valorisation énergétique, Oxydation en voie humide.

Study of biomass conversion into energy by hydrothermal process of carbonization
Characterization of products formed from olive pomace

Hydrothermal carbonization (HTC) allows pre-treating humid biomass in subcritical water (180-250°C) and at low pressures (10-40 bars) in the absence of air. This process produces a carbonaceous solid material called "hydro-char". The main aim of this work is to optimize the HTC process by studying the potential of hydro-char to produce energy. The studied biomass is a by-product of the olive oil industry called olive pomace containing water, residual oil, olive skin, olive pulp, and olive stones (with 70% moisture content). The moroccan olive pomace was first air-dried (DOP) and characterized. During the HTC process, the biomass is decomposed *via* dehydration and decarboxylation reactions. The obtained hydro-char has much less moisture and higher carbon contents than that of untreated DOP. Also, the hydro-char becomes poor in ashes by transferring them into the liquid phase. Hydro-chars have a higher HHV than that of peat and lignite. The results show that hydro-char mass yield and its properties depend on the process temperature especially. For a better analysis of the effect of operating conditions, a Design of Experiments Response Surface Methodology (DoE/RSM) approach was applied to optimize the HTC process. The DoE/RSM allows identifying a relationship between hydro-char properties and its mass yield and thermal combustion behavior. Response-surface plots show defined areas of production of hydro-char which allows tailoring hydro-char elaboration to a specific application. The process liquid from the HTC treatment of DOP shows a sensibility to operating conditions. The soluble carbon in the HTC liquid increases its polluting power and to decrease it two treatment process have been tested: evaporation and wet oxidation. Finally, the results show that the amount of water used for the hydrothermal treatment is the most influential factor on the energy balance of the HTC process.

Key words: Biomass, Hydrothermal carbonization, Olive pomace, Hydrochar, Design of experiments, Energy valorization, Wet oxidation.

Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité, et Environnement (ICARE)-CNRS UPR3021
1C avenue de la recherche scientifique 45071
Orléans Cedex 2, France