



HAL
open science

Etude du traitement de la biomasse par voie hydrothermale pour la récupération de molécules et de minéraux à haute valeur ajoutée

Marie Guillot

► **To cite this version:**

Marie Guillot. Etude du traitement de la biomasse par voie hydrothermale pour la récupération de molécules et de minéraux à haute valeur ajoutée. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2014. Français. NNT : 2014MON20218 . tel-02178378

HAL Id: tel-02178378

<https://theses.hal.science/tel-02178378v1>

Submitted on 9 Jul 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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'**Université de Montpellier II**

Préparée au sein de l'école doctorale **Sciences
Chimiques** et de l'unité de recherche **Institut de Chimie
Séparative de Marcoule**

Spécialité : **Chimie des matériaux**

Présentée par **Marie GUILLOT**

**Etude du traitement de la biomasse par
voie hydrothermale pour la récupération de
molécules et de minéraux à haute valeur
ajoutée**

Soutenue le 18 décembre 2014 devant le jury composé de

Mme Catherine PINEL, DR, Université Lyon 1	Rapporteur
M. Stéphane GRELIER, Pr., Université de Bordeaux	Rapporteur
M. Stéphane PELLET-ROSTAING, DR, ICSM (Marcoule)	Directeur de thèse
M. Francesco DI RENZO, DR, ENSCM	Examineur
M. Denilson DA SILVA PEREZ, Dr., FCBA	Examineur
M. Frédéric GOETTMANN, Dr., CEA	Invité
M. Jean-Michel COMMANDRE, Dr., CIRAD	Invité



La vie est une succession de choix

Qu'il faut savoir assumer ensuite.

Joël Dicker

Bricolage

Innovation

Organisation

Motivation

Autonomie

Savoir

Stress par moments

Equilibre

A mes parents.

A mon étoile des neiges.

Remerciements

Cette thèse industrielle a été réalisée à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) au sein du Laboratoire du Tri ionique par les Systèmes Moléculaires auto-assemblés (LTSM) et financée par FCBA Grenoble. Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse, en espérant n'avoir oublié personne.

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse, qui ont accepté d'évaluer ce travail, *Catherine PINEL*, *Stéphane GRELIER*, *Francesco DI RENZO* et *Jean-Michel COMMANDRE*.

Je remercie également mon directeur de thèse *Stéphane PELLET-ROSTAIN* de m'avoir accueillie au sein de son équipe au cours de cette thèse et pour le temps qu'il m'a consacré notamment lors de cette dernière ligne droite. J'adresse aussi mes remerciements à mon encadrant FCBA, *Denilson DA SILVA PEREZ*, pour tous ses précieux conseils et sa grande franchise. Un merci tout particulier à mon encadrant CEA *Frédéric GOETTMANN* pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse, ton encadrement lors de mon stage de master m'avait convaincue de rester alors que j'avais un choix cornélien à faire, j'avoue quand même avoir quelque peu regretté Québec. Cependant, comme je te l'ai dit à de nombreuses reprises, travailler avec quelqu'un d'aussi passionné (parce qu'être passionné ce n'est pas simplement dire qu'on l'est, c'est aussi savoir le communiquer...) et cultivé quel que soit le domaine, que toi, m'aura souvent fait oublier ton agenda surchargé. Pour conclure, je les remercie également de m'avoir permis de soutenir avant le terme de mon contrat.

Je tiens à remercier chaleureusement les personnes qui ont participé et contribué à ce travail : *Véronique DUBOIS* et *Myriam DUNAND* pour les analyses ICP, *Sandra MAYNADIE* pour les analyses RMN, *Johann RAVAUX* pour son humour décapant et ses moqueries lors de mes nombreux passages au MEB, *Pierre BAUDUIN* pour son aide sur

les mécanismes et les analyses Electrospray, *Gilles GUILLOT* et *Renaud VARON* pour avoir scié, percé et découpé les morceaux de bois récoltés lors de mes weekend dans le Luberon. Un grand merci à *Cyrielle REY* pour son aide avec les appareils qui nous ont fait de nombreuses frayeurs, pour l'instauration des olympiades du ménage (malheureusement nous avons échoué...) ainsi que pour sa disponibilité et son écoute au quotidien.

Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude à *Cindy DESCOMBES* pour les expériences réalisées sur POSCEA, son accueil, sa gentillesse et nos discussions lors de mes venues ainsi qu'aux techniciens de HERA pour leur convivialité (*Frédéric BARTH*, *Adrien BLACHERE*, *Karine RESSAYRE* et *Maryline CHARLOT*) et à *Jean-Christophe RUIZ* et *Frédéric CHARTON* pour m'avoir permis d'assister à ces expériences de fluide supercritique.

Je souhaite également remercier le pôle NMA de FCBA à Grenoble en particulier *Sandra TAPIN-LINGUA* pour son accueil et son aide lors de mes quelques passages à Grenoble ainsi que *Audrey GUILLEMAIN* pour les analyses de la composition chimique de mes biomasses traitées, *Auphélia BURNET* et *Arthur JANODET* pour leur aide avec les obus. Je remercie aussi *Michel PETIT-CONIL*, directeur du pôle NMA pour sa bienveillance et pour avoir soutenu cette thèse. J'aimerais aussi remercier *Jean-Michel COMMANDRE* du CIRAD de Montpellier de m'avoir accueillie pour les expériences de broyage, ainsi que pour son écoute et ses conseils.

Je remercie également toutes les équipes et tout le personnel de l'ICSM et plus particulièrement mes deux labos d'accueil : le LTSM et le LNER ainsi que le laboratoire LCFI. Un grand merci à nos deux hôtesse d'accueil *Sophie CONVERT* et *Nathalie MICHEL* pour leur gentillesse et leur écoute ainsi qu'à *Stéphanie P.* et *Cindie A.*

Un grand merci à mon super bureau qui aura bien changé au cours de ces trois années : *Carole DELCHET*, *Sabah EL MOURABIT*, *Olivier BRUGUIER*, *Aude CHARLOT*, *Moustapha COULIBALY*, dit l'homme parfait, *Yu LOU*, *Alexandre CHARLOT*, *Moussa TOURE*, le squatteur occasionnel, mes deux stagiaires préférés *Geoffrey GAUDIN*, fan de français et *François GRASLAND*, le plus grand joueur de basket-bureau-tarlatane, et enfin les deux petites dernières *Clémentine MANSAS* et *Tamir SUKHBAATAR*.

A présent, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont été un peu plus que des collègues de travail, à savoir, *Camille CAU* et *Cyril MICHEAU*, les pros des jeux de société ; *Fanny CRETAZ*, ma première accompagnatrice fréquente de rando ; *Carole DELCHET*, qui m'a accueillie pendant ma première semaine de thèse et secouée quand j'en ai eu besoin ; *Fanny MARY*, la broderie nous a rapprochées puis les randos et les repas le midi en compagnie de *Antoine LEYDIER* et *Delphine DECLERCK*, merci pour les distractions du midi et les super pipettes de labo ; *Magali DUVAIL*, heureusement que les pauses chocolat ont été

instaurées sinon nous ne nous serions probablement jamais parlées ; *Séverine ROLLAND*, ma première correctrice, et *Rachel PFLIEGER*, la plus grande amatrice de chocolat, merci à toutes les deux pour votre écoute, votre gentillesse et votre soutien au quotidien lors de la rédaction. Enfin je terminerai par mon amie *Sabah EL MOURABIT*, ma tutrice qui m'a choisie comme stagiaire dans un premier temps puis qui m'a aidée et soutenue pendant mes moments de râlage extrême. Ton départ m'avait fait peur mais je suis allée marcher tous les mercredis avec le club de rando de l'institut et j'ai rencontré des gens formidables qui m'ont été d'un soutien incroyable les derniers mois. Je ne saurais les remercier assez : *Myriam P.*, dite la teigne et surtout ma maman d'adoption ; *Hélène M.*, la maman d'adoption de tout l'ICSM ; *Vainina R.*, notre Mercotte locale ; *Mathilde D.*, notre super ingé sécurité ; *Véronique D.*, ma taquineuse préférée de Bruno ; *Aurélien M.* et *Alice V.*, les inséparables ; *Najat T.*, pour la relève (Ne me déçois pas surtout avec Gilles!), et enfin les deux meneurs *Gilles G.*, mon papa caché, et *Bruno C.*, ma terreur quand j'étais stagiaire et mon compagnon de tête de peloton.

Pour terminer, j'adresse mes remerciements très spéciaux à mes parents qui m'ont guidée, soutenue, épaulée, écoutée et qui ont toujours cru en moi. Je remercie plus généralement ma famille. Et enfin, un merci tout particulier, à *Julien*, mon répétiteur de soutenance, mon fournisseur de biomasses provençales, mon échappatoire et mon soutien au quotidien, j'espère ne pas avoir été trop pénible. . .

Table des matières

Introduction	1
Etat de l'art	7
1. Chimie dans l'eau	8
1.1. L'eau <100°C	8
1.2. Chimie en conditions hydrothermales	8
1.2.1. Les propriétés physico-chimiques de l'eau surchauffée	8
1.2.2. La chimie organique sous traitement hydrothermal	9
2. La biomasse lignocellulosique	16
2.1. Définitions	16
2.2. Composition chimique de la biomasse	18
2.2.1. Constituants principaux	18
2.2.2. Constituants minoritaires	22
2.3. Les ressources en biomasse	23
3. La carbonisation hydrothermale (HTC)	24
3.1. Historique et définition	24
3.1.1. Historique	24
3.1.2. Définition	24
3.2. Produits et Coproduits issus de la carbonisation hydrothermale	25
3.2.1. Le solide : hydrochar	25
3.2.2. La phase liquide	27
3.2.3. La phase gaz	27
3.3. Applications énergétiques	27
3.3.1. La carbonisation de systèmes modèles	27
3.3.2. La carbonisation de biomasses lignocellulosiques réelles	33
Conclusion	40
1 Protocole d'analyses et exploitation des résultats	41
1.1 Présentation du système et des paramètres étudiés	42
1.1.1 Les biomasses modèles et réelles	42

1.1.2	Le système	43
1.2	Les techniques de caractérisation	44
1.2.1	Analyses sur la phase liquide	44
a)	pH	44
b)	Carbone Organique Total	44
c)	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)	45
d)	Spectrométrie par torche à plasma ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy)	46
1.2.2	Analyses du solide	47
a)	Rendement en solide	47
b)	Analyses élémentaires C, O et H	47
c)	Taux de cendres	48
d)	Composition chimique : Teneurs en sucres	49
e)	Microscopie électronique à balayage associée à la microanalyse chimique (MEB-EDX)	50
f)	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)	51
g)	Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	51
1.3	Evaluation des incertitudes liées au protocole expérimental	53
1.3.1	Ecart-types pour le glucose	56
1.3.2	Ecart-types pour le hêtre	56
2	Les systèmes modèles	61
2.1	Le glucose	62
2.1.1	Etude de l'influence des paramètres : temps, température/agitation et concentration en glucose	62
a)	Influence du temps	63
b)	Influence de la température et de l'agitation	64
c)	Influence de la concentration initiale en glucose	65
2.1.2	Influence de l'adjonction de sels	66
a)	NaCl	66
b)	NaF	71
2.1.3	Analyses et comparaison des résultats	73
a)	Analyse des solutions	73
b)	Analyse structurale des matériaux	74
c)	Analyse de la morphologie des matériaux	79
d)	Mécanisme	81
2.1.4	Influence d'un mélange de deux sels antagonistes	82

a)	Rendement, compositions élémentaires et COT	82
b)	Analyse de la morphologie des hydrochars	83
2.1.5	Influence des autres sels	85
a)	Analyses sur le solide	85
b)	Analyses sur la phase liquide	88
2.1.6	Conclusion	88
2.2	Cellulose	91
2.2.1	Analyse des phases liquides	91
a)	Carbone Organique Total	91
b)	GC-MS	91
2.2.2	Analyse des matériaux	92
a)	Rendement	92
b)	Analyses élémentaires	93
c)	FT-IR	93
d)	Influence de la température et de l'agitation	96
2.2.3	Analyse de la morphologie des matériaux	97
a)	Influence du temps	98
b)	Influence du milieu après 24h	99
c)	Influence du milieu après 96h	100
d)	Influence de la température et de l'agitation	101
2.2.4	Conclusion	103
2.3	Autres sucres - Hémicelluloses	105
2.3.1	Xylose	105
a)	Analyses des phases solides et liquides	105
b)	Morphologie des carbones	106
c)	Conclusion	106
2.3.2	Hémicellulose	107
a)	Analyse des phases solides et liquides	107
b)	Morphologie des carbones	107
c)	Conclusion	109
2.4	Lignine	109
2.5	Conclusion	110
3	Le Hêtre : Biomasse réelle et biomasse modèle	111
3.1	Influence du milieu sur la qualité de la biomasse et sur la valorisation de molécules	113
3.1.1	L'eau	113
a)	Influence du temps à 180°C	113

b)	Influence du temps à 200°C	114
3.1.2	Les sels	115
3.1.3	Les alcools	117
3.1.4	Les acides	119
a)	Les acides à une concentration de 1M	119
b)	Les acides à une concentration de 10% massique	120
3.1.5	Conclusion sur les différents milieux	121
3.1.6	L'acide formique	121
a)	Influence de la concentration en acide formique	121
b)	Cinétique à 180°C	123
3.2	Influence de la carbonisation hydrothermale sur le broyage	125
3.3	Influence du temps et du milieu sur la composition chimique des hydrochars du hêtre	126
3.3.1	Influence du temps	126
3.3.2	Influence du milieu	127
3.4	Influence du temps et du milieu sur la morphologie des hydrochars du hêtre .	128
3.4.1	Influence du temps	128
3.4.2	Influence du milieu	128
3.5	Choix des conditions d'expérimentations pour la diversification des biomasses (Chapitre 4)	133
3.6	Aspects procédés	135
3.6.1	Influence du ratio Liquide/Solide	135
3.6.2	Influence du changement d'eau ou du changement de bois	136
a)	Influence du changement d'eau pure sur le même bois	137
b)	Influence de la même eau sur plusieurs bois	138
3.7	Conclusion	140
4	Diversification des biomasses	143
4.1	Influence de l'essence : Différents feuillus	144
4.1.1	Analyses sur le solide	144
a)	Le rendement	144
b)	La teneur en carbone	145
c)	La teneur en oxygène	146
d)	La teneur en hydrogène	146
e)	Le taux de cendres	147
f)	Composition chimique	147
g)	La morphologie des carbones	150
4.1.2	Analyses sur le liquide	152

a)	Expérience à 180°C pendant 8h dans l'eau	152
b)	Expérience à 180°C pendant 24h dans l'acide formique	152
4.2	Influence du groupe : Résineux	153
4.2.1	Analyses sur le solide	153
a)	Le rendement	153
b)	La teneur en carbone	154
c)	La teneur en oxygène	154
d)	La teneur en hydrogène	154
e)	Le taux de cendres	155
f)	Composition chimique	155
g)	La morphologie des carbonnes	158
4.2.2	Analyses sur le liquide	160
a)	Expérience à 180°C pendant 8h dans l'eau	160
b)	Expérience à 180°C pendant 24h dans l'acide formique	160
4.3	Influence du groupe : Biomasses agricoles	161
4.3.1	Analyses sur le solide	161
a)	Le rendement	161
b)	La teneur en carbone	161
c)	La teneur en oxygène	162
d)	La teneur en hydrogène	163
e)	Le taux de cendres	163
f)	Composition chimique	163
g)	La morphologie des carbonnes	166
4.3.2	Analyses sur le liquide	168
a)	Expérience à 180°C pendant 8h dans l'eau	168
b)	Expérience à 180°C pendant 24h dans l'acide formique	168
4.4	Influence du groupe : Autres biomasses	169
4.4.1	Analyses sur le solide	169
a)	Le rendement	169
b)	La teneur en carbone	169
c)	La teneur en oxygène	170
d)	La teneur en hydrogène	170
e)	Le taux de cendres	171
f)	Composition chimique	171
g)	La morphologie des carbonnes	173
4.4.2	Analyses sur le liquide	175
a)	Expérience à 180°C pendant 8h dans l'eau	175
b)	Expérience à 180°C pendant 24h dans l'acide formique	175

4.5	Conclusion	176
5	Investigations complémentaires	179
5.1	Méthodes avancées (MW, en continu, supercritique)	180
5.1.1	HTC assistée par micro-ondes (MW)	180
	a) Glucose	180
	b) Hêtre	182
	c) Conclusion	183
5.1.2	En continu : conditions Sous-critiques et Supercritique	184
	a) Réacteur Poscea	184
	b) Analyses sur les phases solides	185
	c) Analyses des phases liquides	191
5.1.3	Conclusion sur les méthodes avancées	193
5.2	Proposition de schéma de procédé	194
5.2.1	Analyses ICP-OES	194
5.2.2	Analyses ICP-OES sur le 8h à 180°C dans l'eau pure	194
	a) Analyses réalisées sur la phase liquide	194
	b) Analyses réalisées sur la phase solide	196
5.2.3	Eléments de comparaison avec le traitement à l'acide formique	199
5.3	Conclusion	201
	Conclusion générale et perspectives	203
	Bibliographie	221
	Annexes	i
A.	Protocoles expérimentaux pour la HTC des différentes biomasses	iii
A.1.	Protocole expérimental pour la HTC du glucose	iii
A.2.	Protocole expérimental pour la HTC de la cellulose	iii
A.3.	Protocole expérimental pour la HTC du xylose	iv
A.4.	Protocole expérimental pour la HTC du xylane	iv
A.5.	Protocole expérimental pour la HTC de la lignine	iv
A.6.	Protocole expérimental pour la HTC du hêtre	v
A.7.	Protocole expérimental pour la HTC des autres biomasses	v
B.	Tests, résultats et images MEB sur les trois molécules présentes en solution après HTC du glucose	vii
C.	Images MEB des hydrochars : HCl, LiCl, CsCl, NaI et NaOH	ix
D.	FT-IR des celluloses 48h et 72h dans l'eau, NaCl et NaF	xi
E.	Images MEB des feuillus	xiii

F. Images MEB des résineux	xxi
G. Images MEB des plantes agricoles	xxiii
H. Images MEB des autres biomasses	xxvii

Liste des tableaux

1	Quelques exemples de réactions organiques se produisant dans l'eau supercritique.	10
2	Comparaison de quelques réactions organiques à 180°C dans l'eau pure et dans une solution de NaCl 1M.	13
3	Compositions en fractions constitutives (% pds) des trois groupes principaux de biomasse lignocellulosique.	18
4	Comparaison des procédés thermochimiques : pyrolyse, torréfaction, carbonisation hydrothermale.	37
1.1	Biomasses modèles et réelles – provenance – Fraction-Formes.	42
1.2	Variation des paramètres.	43
1.3	Caractérisation des produits de conversion hydrothermale.	44
1.4	Raies d'émission utilisées pour les éléments majoritaires.	46
1.5	Les différentes sources d'incertitudes identifiées et les caractérisations liées.	55
1.6	Valeurs obtenues pour les différentes caractérisations, moyennes et écart-types sur les 10 expériences types pour le glucose.	57
1.7	Valeurs obtenues pour les différentes caractérisations, moyennes, écart-types et coefficient de variation sur les 10 expériences types pour le hêtre.	58
1.8	Valeurs obtenues pour le taux de cendres (%), moyenne, écart-type et coefficient de variation sur la même expérience.	59
2.1	Concentrations initiales en glucose étudiées.	65
2.2	Analyses élémentaires des carbones hydrothermaux obtenus après carbonisation hydrothermale du glucose. O/C et H/C : ratios atomiques	74
2.3	Rendements obtenus à partir de la HTC du glucose à 150°C, 180°C et 220°C.	79
2.4	Conclusion sur la HTC du glucose.	90
2.5	Conclusion sur la HTC de la cellulose.	104
2.6	Conclusion sur la HTC du xylose.	107
2.7	Conclusion sur la HTC du xylane.	109

3.1	Comparaison des teneurs élémentaires pour la cellulose, l'hémicellulose et le hêtre.	116
3.2	Paramètres liquide/Solide étudiés.	135
3.3	Conclusion sur la HTC du hêtre.	141
4.1	Rendement (%) des différentes essences à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique	145
4.2	Teneur en carbone (%) des différentes essences à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique	145
4.3	Teneur en oxygène (%) des différentes essences à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique	146
4.4	Teneur en hydrogène (%) des différentes essences à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique	146
4.5	Taux de cendres (%) des différentes essences à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique	147
4.6	Comparaison des feuillus en fonction de différents paramètres (duretés, teneur en glucane et lignine, masse volumique) classés dans l'ordre croissant	149
4.7	Rendement (%) des différents résineux à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique	153
4.8	Teneur en carbone (%) des différents résineux vs hêtre à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique	154
4.9	Teneur en oxygène (%) des différents résineux à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique	154
4.10	Teneur en hydrogène (%) des différents résineux à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique	155
4.11	Taux de cendres (%) des différents résineux à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique	155
4.12	Comparaison des résineux en fonction de différents paramètres (duretés, teneur en glucane et lignine, masse volumique) classés dans l'ordre croissant	158
4.13	Rendement (%) des différentes biomasses agricoles à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique	161
4.14	Teneur en carbone (%) des différentes biomasses agricoles à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique	162
4.15	Teneur en oxygène (%) des différentes biomasses agricoles à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique	162
4.16	Teneur en hydrogène (%) des différentes biomasses agricoles à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique	163
4.17	Taux de cendres (%) des différentes biomasses agricoles à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique	164

4.18 Rendement (%) des autres biomasses à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique	169
4.19 Teneur en carbone (%) des autres biomasses à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique	170
4.20 Teneur en oxygène (%) des autres biomasses à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique	170
4.21 Teneur en hydrogène (%) des autres biomasses à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique	171
4.22 Taux de cendres (%) des autres biomasses à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique	171
5.1 Résultats ICP-OES pour le hêtre de départ.	194
5.2 Résultats ICP-OES pour la solution hydrothermale du hêtre traité 8h à 180°C.	194

Liste des figures

1	Consommation d'énergie mondiale actuelle et prévisionnelle.	2
2	Part des énergies renouvelables.	3
3	Schéma du procédé sol-gel.	4
4	Schéma de la carbonisation hydrothermale.	5
5	Evolution de la constante d'autodissociation (K_w), de la densité (ρ) et de la constante diélectrique (ϵ) de l'eau en fonction de la température.	9
6	Schémas réactionnels d'alcools activés dans l'eau surchauffée.	12
7	Ratio de conversion du phénylpropan-1-ol en trans-phényl-propène en fonction de la basicité des anions des sels ajoutés.	13
8	Réaction du 1-phényléthan-1,2-diol en présence de HCl à 0,05M à 180°C pendant 16h.	14
9	Alkylation de Friedel-Crafts du phénol avec l'alcool benzylique.	14
10	Evolution de la conversion de l'alcool benzylique et de la production de produits de monoalkylation en fonction de la concentration en acide chlorhydrique à 180°C après 16 h de réaction.	15
11	Evolution de la conversion de l'alcool benzylique et rendement en produit monoalkylé de Friedel-Crafts en fonction de la concentration en HCOOH à 180°C pendant 16h.	15
12	Classification de la biomasse lignocellulosique.	17
13	Composition typique de la biomasse lignocellulosique.	17
14	Représentation schématique de l'arrangement des principaux constituants de la biomasse lignocellulosique.	18
15	Cellobiose, motif de répétition de la cellulose.	19
16	Unités monomériques composant les hémicelluloses.	19
17	Structures chimiques du xylane des feuillus et du glucomannane des résineux.	20
18	Structure de lignine.	21
19	Unités monomériques de la lignine.	21
20	Exemple d'extractibles.	22
21	<i>Pycnantra acuminata</i> (Sève bleue ou Plante à Nickel).	23
22	Nombre de publications sur la carbonisation hydrothermale de 1972 à 2013.	24

23	Comparaison de divers traitements des carbohydrates en fonction de l'énergie de combustion stockée et de l'efficacité atomique en carbone de la transformation (CE).	25
24	Structure modèle d'hydrochar.	26
25	Processus de formation des hydrochars à partir du glucose par carbonisation hydrothermale.	29
26	Images MEB des carbones obtenus à partir du glucose, HMF, xylose et furfural.	30
27	Conversion de la cellulose en lévulinate d'éthyle.	31
28	De gauche à droite, images MEB de cellulose pure, cellulose traitée à 210°C pendant 4h, à 240°C pendant 6h et à 250°C pendant 2h.	31
29	Qualité des microsphères en fonction de la teneur en cellulose ou en lignine à 180°C pendant 4h.	32
30	Images MEB de carbones HTC obtenus à partir d'aiguilles de pin (à gauche) et de feuilles de chêne (à droite).	33
31	Bassins ouverts destinés à la multiplication de microalgues.	34
32	Schéma du procédé HTC des microalgues et produits obtenus.	35
33	Applications actuelles et potentielles des carbones dérivés de la biomasse. . .	36
34	Biochar.	38
35	Diagramme de Van Krevelen présentant des biomasses, la biomasse torréfiée ainsi que le charbon.	39
36	Biocharbon et installation de Karlsruhe.	39
1.1	Composition chimique des hydrochars obtenus par HTC du glucose, xylose, xylane, cellulose et hêtre dans l'eau après 24h à 180°C.	50
1.2	Bloc diagramme d'une expérience de carbonisation hydrothermale avec identification des sources d'incertitudes (rouge).	54
2.1	Influence du temps à 180°C sur le rendement et les teneurs élémentaires dans l'eau (glucose, eau, L/S=10, 180°C, 10bars).	63
2.2	Influence du temps à 180°C sur le carbone organique total et la quantité de molécules dans l'eau (glucose, eau, L/S=10, 180°C, 10bars).	63
2.3	Influence de la température sur le rendement et les teneurs élémentaires dans l'eau (glucose, eau, L/S=10, 24h).	64
2.4	Influence de la température sur le carbone organique total et la quantité de molécules dans l'eau (glucose, eau, L/S=10, 24h).	64
2.5	Influence de la concentration en glucose sur le rendement et les teneurs élémentaires dans l'eau (glucose, eau, 180°C, 10bars, 24h).	66
2.6	Influence de la concentration en glucose sur le carbone organique total et la quantité de molécules dans l'eau (glucose, eau, 180°C, 10bars, 24h).	66

2.7	Influence du temps à 180°C sur le rendement et les teneurs élémentaires avec ajout de NaCl (glucose, NaCl(0,5M), L/S=10, 180°C, 10bars).	67
2.8	Influence du temps à 180°C sur le carbone organique total et la quantité de molécules avec ajout de NaCl (glucose, NaCl(0,5M), L/S=10, 180°C, 10bars).	67
2.9	Influence de la température sur le rendement et les teneurs élémentaires avec ajout de NaCl (glucose, NaCl(0,5M), L/S=10, 24h).	68
2.10	Influence de la température sur le carbone organique total et la quantité de molécules avec ajout de NaCl (glucose, NaCl(0,5M), L/S=10, 24h).	68
2.11	Influence de la concentration en glucose sur le rendement et les teneurs élémentaires avec ajout de NaCl (glucose, NaCl(0,5M), 180°C, 10bars, 24h).	69
2.12	Influence de la concentration en glucose sur le carbone organique total et la quantité de molécules avec ajout de NaCl (glucose, NaCl(0,5M), 180°C, 10bars, 24h).	69
2.13	Influence de la concentration en NaCl sur le rendement et les teneurs élémentaires avec ajout de NaCl (glucose, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	70
2.14	Influence de la concentration en NaCl sur le carbone organique total et la quantité de molécules avec ajout de NaCl (glucose, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	70
2.15	Influence du temps à 180°C sur le rendement et les teneurs élémentaires avec ajout de NaF (glucose, NaF(0,5M), L/S=10, 180°C, 10bars).	71
2.16	Influence du temps à 180°C sur le carbone organique total avec ajout de NaF (glucose, NaF(0,5M), L/S=10, 180°C, 10bars).	71
2.17	Influence de la température sur le rendement et les teneurs élémentaires avec ajout de NaF (glucose, NaF(0,5M), L/S=10, 24h).	72
2.18	Influence de la température sur le carbone organique total avec ajout de NaF (glucose, NaF(0,5M), L/S=10, 24h).	72
2.19	Concentration expérimentale en Carbone Organique Total en fonction du temps de réaction à 180°C pour H ₂ O, NaCl et NaF (glucose, L/S=10, 180°C, 10bars).	73
2.20	Quantité (mg/g glucose) d'acide lévulinique (jaune), furfural (olive) et HMF (rose), en fonction du temps pour H ₂ O (gauche) et NaCl (droite) (glucose, L/S=10, 180°C, 10bars).	74
2.21	FT-IR du glucose et des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du glucose à 180°C après 8h, 16h, 24h et 48h dans l'eau.	75
2.22	FT-IR du glucose et des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du glucose à 150°C, 180°C et 220°C après 24h dans l'eau.	76
2.23	FT-IR du glucose et des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du glucose à 180°C après 24h dans l'eau, NaCl(0,5M) et NaF(0,5M).	77

2.24	RMN ^{13}C du glucose et des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du glucose à 180°C après 24h dans l'eau, NaCl(0,5M) et NaF(0,5M).	78
2.25	Images MEB des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du glucose à 180°C après 24h dans l'eau, NaCl(0,5M) et NaF(0,5M).	79
2.26	Distribution des tailles de particules des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du glucose à 180°C après 24h dans l'eau et NaCl(0,5M).	80
2.27	Effet de la concentration en glucose sur la taille de sphères de carbone.	80
2.28	Effet de la concentration en NaCl sur la taille de sphères de carbone.	80
2.29	Effet du temps de réaction sur la taille de sphères de carbone.	80
2.30	Processus réactionnel supposé de la HTC du glucose.	82
2.31	Influence du mélange de sels NaCl-NaF sur le rendement et les teneurs élémentaires (glucose, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	83
2.32	Influence du mélange de sels NaCl-NaF sur le carbone organique total (glucose, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	83
2.33	Images MEB des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du glucose à 180°C après 24h dans NaF et NaCl à différents ratios (donnés en % de NaCl).	84
2.34	Distribution des tailles de particules des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du glucose à 180°C après 24h dans l'eau et NaCl(0,5M).	84
2.35	Diamètre et écart-type des hydrochars en fonction du ratio en NaCl.	85
2.36	Rendement et teneurs élémentaires en fonction des cations (glucose, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	86
2.37	Taux de cendres en fonction des cations (glucose, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	86
2.38	Rendement et teneurs élémentaires en fonction des anions (glucose, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	86
2.39	Taux de cendres en fonction des anions (glucose, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	86
2.40	Diagramme de Van Krevelen du glucose et des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du glucose à 180°C après 24h dans différents milieux.	87
2.41	Taille des sphères de carbone en fonction des cations (glucose, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	87
2.42	Taille des agrégats (sphères, plaquettes) de carbone en fonction des anions (glucose, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	87
2.43	Carbone organique total et quantité de molécules en fonction des cations (glucose, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	88
2.44	Carbone organique total et quantité de molécules en fonction des anions (glucose, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	88
2.45	Concentration expérimentale en Carbone Organique Total en fonction du temps de réaction à 180°C pour H ₂ O, NaCl et NaF (cellulose, L/S=10, 180°C, 10bars).	91

2.46	Quantité (mg/g cellulose) d'acide lévulinique (jaune) et furfural (olive), en fonction du temps pour H ₂ O (gauche) et NaCl (droite) (cellulose, L/S=10, 180°C, 10bars).	92
2.47	Rendement en hydrochars obtenus à partir de cellulose en fonction du temps de réaction à 180°C pour H ₂ O, NaCl et NaF (cellulose, L/S=10, 180°C, 10bars).	92
2.48	Analyses élémentaires en carbone des hydrochars obtenus à partir de cellulose en fonction du temps de réaction à 180°C pour H ₂ O, NaCl et NaF (cellulose, L/S=10, 180°C, 10bars).	93
2.49	FT-IR de la cellulose et des carbones hydrothermaux obtenus par HTC de la cellulose à 180°C après 24h, 48h, 72h et 96h dans l'eau.	94
2.50	FT-IR de la cellulose et des carbones hydrothermaux obtenus par HTC de la cellulose à 180°C après 24h dans l'eau, NaCl(0,5M) et NaF(0,5M).	95
2.51	FT-IR de la cellulose et des carbones hydrothermaux obtenus par HTC de la cellulose à 180°C après 96h dans l'eau, NaCl(0,5M) et NaF(0,5M).	95
2.52	Influence de la température et de l'agitation pendant 24h sur le rendement et les teneurs élémentaires (cellulose, L/S=10, 24h).	96
2.53	Influence de la température et de l'agitation pendant 24h sur le carbone organique total et la quantité de molécules (cellulose, L/S=10, 24h).	96
2.54	FT-IR de la cellulose et des carbones hydrothermaux obtenus par HTC de la cellulose à 220°C après 24 dans l'eau, NaCl(0,5M) et NaF(0,5M).	97
2.55	Images MEB de la cellulose.	97
2.56	Images MEB des carbones hydrothermaux obtenus par HTC de la cellulose à 180°C dans l'eau à différents temps (de bas en haut : 24h, 48h, 72h et 96h).	98
2.57	Images MEB des carbones hydrothermaux obtenus par HTC de la cellulose à 180°C dans l'eau, NaCl et NaF après 24h.	99
2.58	Images MEB des carbones hydrothermaux obtenus par HTC de la cellulose à 180°C dans l'eau, NaCl et NaF après 96h.	100
2.59	Images MEB des carbones hydrothermaux obtenus par HTC de la cellulose à 220°C dans l'eau, NaCl (+ sous agitation) et NaF après 24h.	102
2.60	Processus réactionnel supposé pour la HTC de la cellulose.	104
2.61	Influence du milieu à 180°C pendant 24h sur le rendement et les teneurs élémentaires (xylose, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	105
2.62	Influence du milieu à 180°C pendant 24h sur le carbone organique total et la quantité de molécules (xylose, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	105
2.63	Images MEB des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du xylose à 180°C après 24h dans l'eau, NaCl et NaF.	106
2.64	Influence du milieu à 180°C pendant 24h sur le rendement et les teneurs élémentaires (xylane, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	108

2.65	Influence du milieu à 180°C pendant 24h sur le carbone organique total et la quantité de molécules (xylane, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	108
2.66	Images MEB des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du xylane à 180°C après 24h dans l'eau, NaCl et NaF.	108
2.67	Influence de différents milieux pendant 24h à 180°C sur le rendement et les teneurs élémentaires (lignine, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	110
2.68	Influence de différents milieux pendant 24h à 180°C sur le carbone organique total (lignine, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	110
3.1	Aire de répartition du hêtre en Europe.	112
3.2	Influence du paramètre temps à 180°C sur le rendement, les teneurs élémentaires et le taux de cendres (hêtre, eau, L/S=10, 180°C, 10bars). . . .	113
3.3	Influence du paramètre temps à 180°C sur le carbone organique total, la quantité de furfural et le pH (hêtre, eau, L/S=10, 180°C, 10bars).	113
3.4	Influence du paramètre temps à 200°C sur le rendement, les teneurs élémentaires et le taux de cendres (hêtre, eau, L/S=10, 200°C, 15bars). . . .	115
3.5	Influence du paramètre temps à 200°C sur le carbone organique total et la quantité de furfural (hêtre, eau, L/S=10, 180°C, 15bars).	115
3.6	Influence des sels sur le rendement et les teneurs élémentaires (hêtre, sels, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	116
3.7	Influence des sels sur le taux de cendres (hêtre, sels, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	116
3.8	Influence des sels sur le carbone organique total et la quantité de molécules (hêtre, sels, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	117
3.9	Influence des alcools sur le rendement et les teneurs élémentaires (hêtre, alcools, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	118
3.10	Influence des alcools sur le taux de cendres (hêtre, alcools, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	118
3.11	Influence des alcools sur la quantité de molécules (hêtre, alcools, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	118
3.12	Influence des acides (1M) sur le rendement et les teneurs élémentaires (hêtre, acides (1M), L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	119
3.13	Influence des acides (1M) sur le taux de cendres (hêtre, acides (1M), L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	119
3.14	Influence des acides (1M) sur le carbone organique total et la quantité de molécules (hêtre, acides (1M), L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	120
3.15	Influence des acides (10% m) sur le rendement et les teneurs élémentaires (hêtre, acides (10% m.), L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	120

3.16	Influence des acides (10% m) sur le taux de cendres (hêtre, acides (10% <i>m.</i>), L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	120
3.17	Influence des acides (10% m) sur la quantité de molécules (hêtre, acides (10% <i>m.</i>), L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	121
3.18	Diagramme de Van Krevelen du hêtre, des hydrochars différents milieux 24h 180°C, des hêtres torréfiés et pyrolysé.	122
3.19	Influence de la concentration en acide formique sur le rendement, les teneurs élémentaires et le taux de cendres (hêtre, AF, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	123
3.20	Influence de la concentration en acide formique sur la quantité de molécules (hêtre, AF, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).	123
3.21	Influence du paramètre temps à 180°C sur le rendement, les teneurs élémentaires et le taux de cendres (hêtre, AF (10% <i>m.</i>), L/S=10, 180°C, 10bars).	124
3.22	Influence du paramètre temps à 180°C sur la quantité de molécules (hêtre, AF (10% <i>m.</i>), L/S=10, 180°C, 10bars).	124
3.23	Rendement et teneur en carbone des hydrochars du hêtre à différents temps à 180°C dans l'eau pure et l'acide formique (10% <i>m.</i>) (hêtre, AF (10% <i>m.</i>), L/S=10, 180°C, 10bars).	124
3.24	Energie de broyage (kWh/t) du hêtre et de l'hydrochar du hêtre pendant 8h à 180°C dans l'eau pure avec des grilles de 1mm et 2mm.	125
3.25	Composition chimique du hêtre et des hydrochars différents temps pendant 2h, 4h, 8h, 10h, 16h, 24h, 48h, 72h et 96h à 180°C.	127
3.26	Composition chimique du hêtre et des hydrochars différents milieux : Eau, Ethanol 1M, Acides Acétique, Oxalique et Formique à 10% <i>m.</i> , pendant 24h à 180°C.	128
3.27	Images MEB (de haut en bas) du hêtre et des hydrochars différents temps pendant 8h, 24h et 48h à 180°C.	129
3.28	Images MEB (de haut en bas) des hydrochars différents temps pendant 72h et 96h à 180°C.	130
3.29	Images MEB (de haut en bas) du hêtre et des hydrochars différents milieux : Eau, Acide Oxalique 10% <i>m.</i> , Acide Formique 10% <i>m.</i> pendant 24h à 180°C.	131
3.30	Images MEB (de haut en bas) des hydrochars différents milieux : Acide Méthylsulfonique 10% <i>m.</i> , Acide Trifluoroacétique 1M, Ethanol 1M. et Acide Acétique 10% <i>m.</i> pendant 24h à 180°C.	132
3.31	Image MEB de l'hydrochar obtenu par HTC du glucose à 180°C après 24h dans l'éthanol 1M.	133
3.32	Ratio atomique O/C et quantité de molécules pour le hêtre à 180°C dans l'eau (hêtre, eau, L/S=10, 180°C, 10bars).	134

3.33	Ratio atomique O/C et quantité de molécules pour le hêtre à 200°C dans l'eau (hêtre, eau, L/S=10, 200°C, 15bars).	134
3.34	Ratio atomique O/C et quantité de molécules pour le hêtre à 180°C dans l'acide formique (10%m) (hêtre, AF (10%m.), L/S=10, 180°C, 10bars). . . .	134
3.35	Influence du paramètre Liquide/Solide sur le rendement, les teneurs élémentaires et le taux de cendres (hêtre, eau, 180°C, 10bars, 24h).	135
3.36	Influence du paramètre Liquide/Solide sur le carbone organique total, le ratio entre COT final et COT initial et la quantité de furfural (hêtre, eau, 180°C, 10bars, 24h).	135
3.37	Influence du changement d'eau sur le rendement et les teneurs élémentaires (hêtre, eau, L/S=10, 180°C, 10bars, 8h).	137
3.38	Influence du changement d'eau sur le taux de cendres (hêtre, eau, L/S=10, 180°C, 10bars, 8h).	137
3.39	Influence du changement d'eau sur le carbone organique total (hêtre, eau, L/S=10, 180°C, 10bars, 8h).	138
3.40	Influence du changement d'eau sur la quantité de furfural (hêtre, eau, L/S=10, 180°C, 10bars, 8h).	138
3.41	Influence de la même eau sur plusieurs bois sur le rendement (hêtre, eau, L/S=10, 180°C, 10bars, 8h).	138
3.42	Influence de la même eau sur plusieurs bois sur la teneur en carbone (hêtre, eau, L/S=10, 180°C, 10bars, 8h).	138
3.43	Influence de la même eau sur plusieurs bois sur la teneur en oxygène théorique (hêtre, eau, L/S=10, 180°C, 10bars, 8h).	139
3.44	Influence de la même eau sur plusieurs bois sur la teneur en hydrogène (hêtre, eau, L/S=10, 180°C, 10bars, 8h).	139
3.45	Influence de la même eau sur plusieurs bois sur le carbone organique total et la quantité de furfural (hêtre, eau, L/S=10, 180°C, 10bars, 8h).	139
4.1	Composition chimique des différentes essences avant traitement.	148
4.2	Composition chimique des différentes essences à 180°C pendant 8h dans l'eau (feuillus, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).	148
4.3	Composition chimique des différentes essences à 180°C pendant 24h dans l'acide formique (feuillus, AF (10%m.), L/S=10, 180°C, 10b, 24h).	149
4.4	Images MEB du robinier (haut) et des hydrochars obtenus à partir du robinier pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C. .	151
4.5	Carbone organique total des différentes essences à 180°C pendant 8h dans l'eau (feuillus, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).	152
4.6	Quantité de molécules et rendement en furfural des différentes essences à 180°C pendant 8h dans l'eau (feuillus, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).	152

4.7	Quantité de molécules des différentes essences à 180°C pendant 24h dans l'Acide Formique (feuillus, AF (10% <i>m.</i>), L/S=10, 180°C, 10b, 24h).	153
4.8	Composition chimique des différents résineux avant traitement.	156
4.9	Composition chimique des différents résineux vs hêtre à 180°C pendant 8h dans l'eau (résineux, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).	157
4.10	Composition chimique des différents résineux vs hêtre à 180°C pendant 24h dans l'acide formique (résineux, AF (10% <i>m.</i>), L/S=10, 180°C, 10b, 24h). . .	157
4.11	Images MEB du Douglas (haut) et des hydrochars obtenus à partir du Douglas pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C. .	159
4.12	Carbone organique total des différents résineux à 180°C pendant 8h dans l'eau (résineux, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).	160
4.13	Quantité de molécules et rendement en furfural des différents résineux à 180°C pendant 8h dans l'eau (résineux, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).	160
4.14	Quantité de molécules des différents résineux à 180°C pendant 24h dans l'Acide Formique (résineux, AF (10% <i>m.</i>), L/S=10, 180°C, 10b, 24h).	161
4.15	Composition chimique des différentes biomasses agricoles avant traitement. .	164
4.16	Composition chimique des différentes biomasses agricoles à 180°C pendant 8h dans l'eau (biomasses agricoles, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).	165
4.17	Composition chimique des différentes biomasses agricoles à 180°C pendant 24h dans l'acide formique (biomasses agricoles, AF (10% <i>m.</i>), L/S=10, 180°C, 10b, 24h).	165
4.18	Images MEB de la paille de riz (haut) et des hydrochars obtenus à partir de la paille de riz pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.	167
4.19	Carbone organique total des différentes biomasses agricoles à 180°C pendant 8h dans l'eau (biomasses agricoles, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).	168
4.20	Quantité de molécules des différentes biomasses agricoles à 180°C pendant 8h dans l'eau (biomasses agricoles, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).	168
4.21	Quantité de molécules des différentes biomasses agricoles à 180°C pendant 24h dans l'Acide Formique (biomasses agricoles, AF (10% <i>m.</i>), L/S=10, 180°C, 10b, 24h).	169
4.22	Composition chimique des autres biomasses avant traitement.	172
4.23	Composition chimique des autres biomasses à 180°C pendant 8h dans l'eau (autres biomasses, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).	172
4.24	Composition chimique des autres biomasses à 180°C pendant 24h dans l'acide formique (autres biomasses, AF (10% <i>m.</i>), L/S=10, 180°C, 10b, 24h).	173

4.25	Images MEB du broyat divers (haut) et des hydrochars obtenus à partir du broyat divers pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.	174
4.26	Carbone organique total des différentes autres biomasses à 180°C pendant 8h dans l'eau (autres biomasses, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).	175
4.27	Quantité de molécules des différentes autres biomasses à 180°C pendant 8h dans l'eau (autres biomasses, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).	175
4.28	Quantité de molécules des différentes autres biomasses à 180°C pendant 24h dans l'Acide Formique (autres biomasses, AF (10% <i>m.</i>), L/S=10, 180°C, 10b, 24h).	176
4.29	Diagramme de Van Krevelen pour toutes les biomasses sans traitement.	177
4.30	Diagramme de Van Krevelen pour toutes les biomasses à 180°C pendant 8h dans l'eau (biomasses, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).	177
4.31	Diagramme de Van Krevelen pour toutes les biomasses à 180°C pendant 24h dans l'Acide Formique (biomasses, AF (10% <i>m.</i>), L/S=10, 180°C, 10b, 24h).	178
5.1	Influence du micro-ondes à 180°C dans l'eau sur le rendement et les teneurs élémentaires comparé à HTC (glucose, eau, L/S=10, 180°C).	181
5.2	Influence du micro-ondes à 180°C dans l'eau sur le carbone organique total et la quantité de molécules comparé à HTC (glucose, eau, L/S=10, 180°C).	181
5.3	Influence du micro-ondes à 180°C avec NaCl (0,5M) sur le rendement et les teneurs élémentaires comparé à HTC (glucose, NaCl (0,5M), L/S=10, 180°C).	182
5.4	Influence du micro-ondes à 180°C avec NaCl (0,5M) sur le carbone organique total et la quantité de molécules comparé à HTC (glucose, NaCl (0,5M), L/S=10, 180°C).	182
5.5	Influence du micro-ondes à 180°C dans l'eau sur le rendement et les teneurs élémentaires comparé à HTC (hêtre, eau, L/S=10, 180°C).	183
5.6	Influence du micro-ondes à 180°C dans l'eau sur le carbone organique total et la quantité de molécules comparé à HTC (hêtre, eau, L/S=10, 180°C).	183
5.7	Représentation schématique du réacteur Poscea.	184
5.8	Influence de la pression et de la température sur le rendement (hêtre, eau, 6h).	185
5.9	Influence de la pression et de la température sur la teneur en carbone (hêtre, eau, 6h).	185
5.10	Influence de la pression et de la température sur la teneur en oxygène (hêtre, eau, 6h).	186
5.11	Influence de la pression et de la température sur la teneur en hydrogène (hêtre, eau, 6h).	186
5.12	Diagramme de Van Krevelen du hêtre, des hydrochars, des hêtres torréfiés et pyrolysés.	187

5.13	Influence de la pression et de la température sur le taux de cendres (hêtre, eau, 6h).	187
5.14	Influence de la pression et de la température sur la composition chimique. . .	188
5.15	Images MEB du hêtre et des hydrochars 6h-180°C-10bars, 6h-270°C-100bars et 6h-270°C-100bars-Acide Formique.	189
5.16	Images MEB des hydrochars 6h-350°C-165bars, 6h-350°C-200bars et 6h-400°C-230bars.	190
5.17	Influence de la pression et de la température sur la quantité de furfural en solution (hêtre, eau, 6h).	191
5.18	Influence de la pression et de la température sur le carbone organique total (hêtre, eau, 6h).	192
5.19	Concentration des éléments dans le bois de départ et dans la solution HTC. .	195
5.20	Schéma de procédé sur la partie liquide du hêtre 8h à 180°C dans l'eau pure.	195
5.21	Concentration des éléments dans le bois de départ, dans l'hydrochar et dans la solution de lavage.	196
5.22	Teneurs en éléments dans l'hydrochar, la solution et la solution de lavage comparées au bois de départ.	197
5.23	Répartition des éléments entre la phase liquide, l'hydrochar et la solution de lavage, avec indiquées en haut les teneurs initiale des éléments dans le hêtre.	197
5.24	Comparaison de la teneur en éléments de la solution de lavage avant et après précipitation par Ca(OH) ₂	198
5.25	Schéma de procédé général de la carbonisation hydrothermale du hêtre 8h à 180°C dans l'eau pure.	199
5.26	Teneurs en éléments dans l'hydrochar, la solution et la solution de lavage comparées au bois de départ.	200
5.27	Comparaison des éléments de l'hydrochar 8h dans l'eau à celui 24h dans l'acide formique.	201
28	Images MEB des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du furfural (gauche) et du 5-HMF (droite) à 180°C après 24h et une concentration en NaCl de 0,5M.	vii
29	Carbone Organique Total et quantité de molécules en solution pour les carbones hydrothermaux obtenus par HTC du 5-HMF, du furfural et de l'acide lévulinique à 180°C après 24h et une concentration en NaCl de 0,5M.	viii
30	Images MEB des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du glucose à 180°C après 24h en fonction des cations.	ix
31	Images MEB des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du glucose à 180°C après 24h en fonction des anions.	x

32	FT-IR de la cellulose et des carbones hydrothermaux obtenus par HTC de la cellulose à 180°C après 48h dans l'eau, NaCl(0,5M) et NaF(0,5M).	xi
33	FT-IR de la cellulose et des carbones hydrothermaux obtenus par HTC de la cellulose à 180°C après 72h dans l'eau, NaCl(0,5M) et NaF(0,5M).	xii
34	Images MEB du peuplier (haut) et des hydrochars obtenus à partir du peuplier pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C. .	xiii
35	Images MEB du chêne (haut) et des hydrochars obtenus à partir du chêne pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C. .	xiv
36	Images MEB du saule (haut) et des hydrochars obtenus à partir du saule pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C. .	xv
37	Images MEB du châtaignier (haut) et des hydrochars obtenus à partir du châtaignier pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.	xvi
38	Images MEB de l'eucalyptus (haut) et des hydrochars obtenus à partir de l'eucalyptus pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.	xvii
39	Images MEB de l'olivier (haut) et des hydrochars obtenus à partir de l'olivier pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C. .	xviii
40	Images MEB de l'olivier feuilles (haut) et des hydrochars obtenus à partir des feuilles d'olivier pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.	xix
41	Images MEB de l'épicéa (haut) et des hydrochars obtenus à partir de l'épicéa pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C. .	xxi
42	Images MEB du pin (haut) et des hydrochars obtenus à partir du pin pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.	xxii
43	Images MEB du sorgho (haut) et des hydrochars obtenus à partir du sorgho pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C. .	xxiii
44	Images MEB du panic érigé (haut) et des hydrochars obtenus à partir du panic érigé pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.	xxiv
45	Images MEB du triticale vesce (haut) et des hydrochars obtenus à partir de la triticale vesce pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.	xxv
46	Images MEB de la luzerne sèche (haut), de la luzerne fraîche (milieu 2) et des hydrochars obtenus à partir de la luzerne sèche (milieu 1) et de la luzerne fraîche (bas) pendant 8h dans l'eau à 180°C.	xxvi

47	Images MEB du broyat palette (haut) et des hydrochars obtenus à partir du broyat palette pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.	xxvii
48	Images MEB du cerisier (haut) et des hydrochars obtenus à partir du cerisier pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.	xxviii
49	Images MEB des sarments (haut) et des hydrochars obtenus à partir des sarments pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.	xxix

Glossaire

DRT : Diplôme de Recherche Technologique

env. : Environ

FCBA : Institut Technologique Forêt Cellulose Bois-construction Ameublement.
www.fcba.fr

GIE : ARVALIS-ONIDOL

HTC : Carbonisation Hydrothermale.

MW : Micro-ondes

PE : Plantes entières.

PF : Plaquettes forestières. Biomasse ligneuse déchiquetée sous forme de copeaux. Les plaquettes de bois ont une forme plus ou moins rectangulaire ayant une longueur courante comprise entre 5 et 50 mm et une faible épaisseur par comparaison aux autres dimensions (norme NF EN 14961-4).

RM : Rémanents forestiers. Fraction de biomasse ligneuse généralement inexploitée (bois de faible diamètre (<7cm), branches) demeurant sur la parcelle forestière.

TCR : Taillis à courtes rotations ; culture d'arbres à croissance rapide plantés densément (1500-2500 plants par hectare) et récoltés tous les 10-12 ans. Les souches restent en place et fournissent de nouveaux arbres : trois rotations sont possibles dans la plupart des cas.

TTCR : Taillis à très courtes rotations ; cultures d'essences forestières sous un modèle agricole avec des densités très élevées (jusqu'à 15 000 plants par hectare), récoltées tous les 2-3 ans.

UCFF : Union de la Coopération Forestière Française.

Introduction

Ce début de XXI^{ème} siècle est marqué par un défi sans précédent dans le domaine de l'énergie. En effet, la consommation d'énergie mondiale ne cesse d'augmenter. Après un premier doublement entre 1970 et 2000, les estimations actuelles en prévoient un second dans les années 2040-2050 (Figure 1).

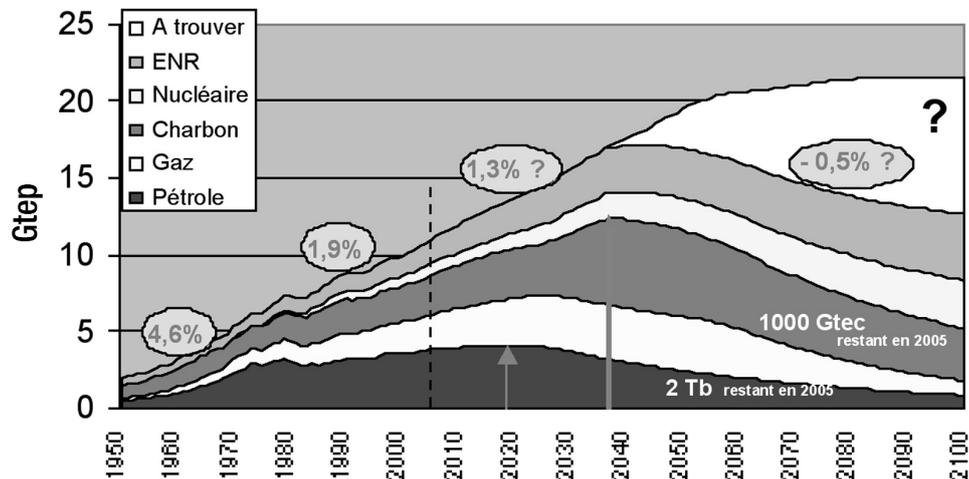


Figure 1: Consommation d'énergie mondiale actuelle et prévisionnelle [1].

L'approvisionnement énergétique de la planète reposant à 81% sur les énergies fossiles, des problèmes de tarissement et/ou d'explosion des coûts se profilent donc à l'horizon. De plus, l'utilisation des énergies fossiles conduit à la production de gaz à effet de serre, qui sont responsables, selon la majorité de la communauté scientifique, de nombreux bouleversements climatiques à l'échelle planétaire. C'est pourquoi la recherche et l'exploitation d'énergies nouvelles sont devenues des enjeux primordiaux du XXI^{ème} siècle.

La problématique est donc double, satisfaire aux besoins énergétiques croissants avec des ressources qui se tarissent et tenter de préserver notre environnement. Pour cela, de nombreux pays se sont engagés à réduire leurs émissions de CO₂, une attention accrue est accordée aux énergies renouvelables (biomasse, énergie éolienne, hydraulique, solaire), qui ont surtout comme avantage d'être disponibles sur le long terme à la différence des énergies fossiles. L'alliance de ces nouvelles énergies et leur utilisation de plus en plus importante pourraient permettre de répondre à la demande énergétique ou tout du moins permettre de prolonger la longévité des énergies fossiles.

Parmi ces ressources, la biomasse apparaît comme particulièrement prometteuse. Elle est actuellement à l'origine de près de 70% de l'énergie produite à partir de ressources renouvelables dans le monde (Figure 2) et est la quatrième source d'énergie mondiale (après le pétrole, le charbon et le gaz naturel). La biomasse présente deux principaux avantages : elle est présente abondamment et est bien répartie sur la surface de la Terre mais surtout elle peut être transformée/ valorisée au moyen d'une large gamme de technologies pour fournir chaleur, électricité, carburants pour les transports, produits chimiques pour différentes industries,...

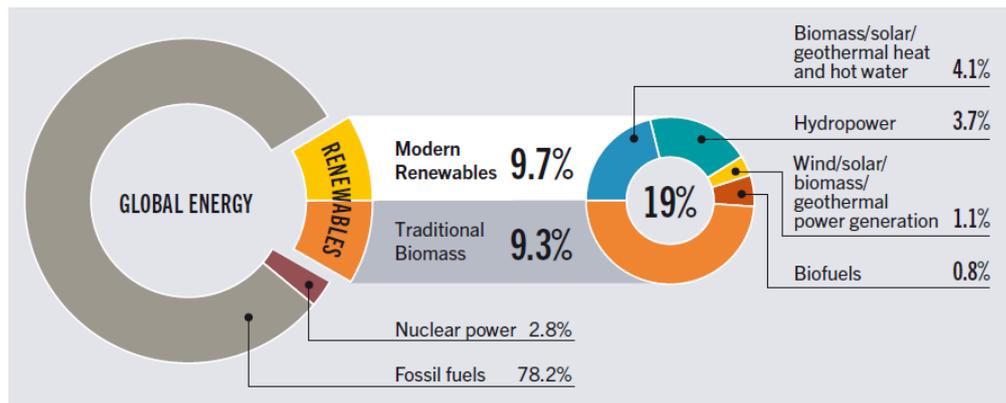


Figure 2: Part des énergies renouvelables dans la consommation mondiale d'énergie en 2010 [2].

En effet, il existe plusieurs façons pour convertir la biomasse en énergie :

- la conversion thermique (combustion directe ou cocuisson) qui consiste à brûler directement la biomasse pour produire de la chaleur ou de l'électricité
- la conversion thermochimique (la gazéification et la pyrolyse)
- et la conversion biologique (digestion anaérobie, fermentation).

Néanmoins, le développement de nouvelles filières de valorisation de biomasse, notamment lignocellulosique, telles que les biocarburants avancés, la méthanisation, les bioraffineries, etc., se heurte encore à des verrous technologiques liés notamment aux propriétés intrinsèques de la biomasse (faible masse volumique, taux d'humidité élevé, teneurs élevées en espèces volatiles,...). L'étape clé du prétraitement est considérée à l'heure actuelle comme un de ces verrous et un effort important est mis en œuvre pour l'optimiser. Deux voies de prétraitement sont possibles :

- les voies thermochimiques avec les procédés de pyrolyse, torréfaction et plus récemment de carbonisation hydrothermale, qui permettent d'augmenter la densité énergétique avant gazéification (voir Tableau 4 dans l'Etat de l'art).
- et les voies biochimiques qui incluent des procédés mécaniques (broyage), chimiques (prétraitement à l'acide dilué ou en milieu alcalin) ou enzymatiques.

Le présent travail de thèse vise à évaluer dans quelle mesure un traitement en eau surchauffée (entre 150 et 250°C sous pression autogène), dit carbonisation hydrothermale (HTC), en présence ou non de catalyseurs, peut s'avérer être une alternative réaliste à la torréfaction, comme voie de prétraitement de la biomasse pour la récupération de molécules et de minéraux à haute valeur ajoutée mais aussi pour l'obtention de matériaux à haute teneur/densité énergétique.

L'objectif de cette thèse est donc très appliqué, il s'agit de transformer un matériau de départ (dans notre cas des substances naturelles) en un autre possédant un certain nombre de propriétés d'usage. Ceci est une démarche typique de génie des procédés. Cependant, afin de mieux appréhender le sujet dans sa globalité et d'arriver plus sûrement au résultat

escompté, une bonne façon de faire est de se laisser guider par la chimie des processus élémentaires, et notamment une abondante littérature, mais aussi l'idée de Antonietti et Titirici [3], qui définissent la carbonisation hydrothermale comme étant la chimie sol-gel du carbone. En effet comme on peut le voir dans les schémas du processus sol-gel et de la carbonisation hydrothermale qui sont représentés respectivement en Figures 3 et 4, ces deux chimies présentent de nombreux points communs :

- un grand nombre de réactions (déshydratation, condensation, polymérisation,...),
- successives (les produits d'une réaction servent de substrats à une autre),
- concomitantes (la seconde réaction peut démarrer sans que la première soit terminée)
- et parfois irréversibles.

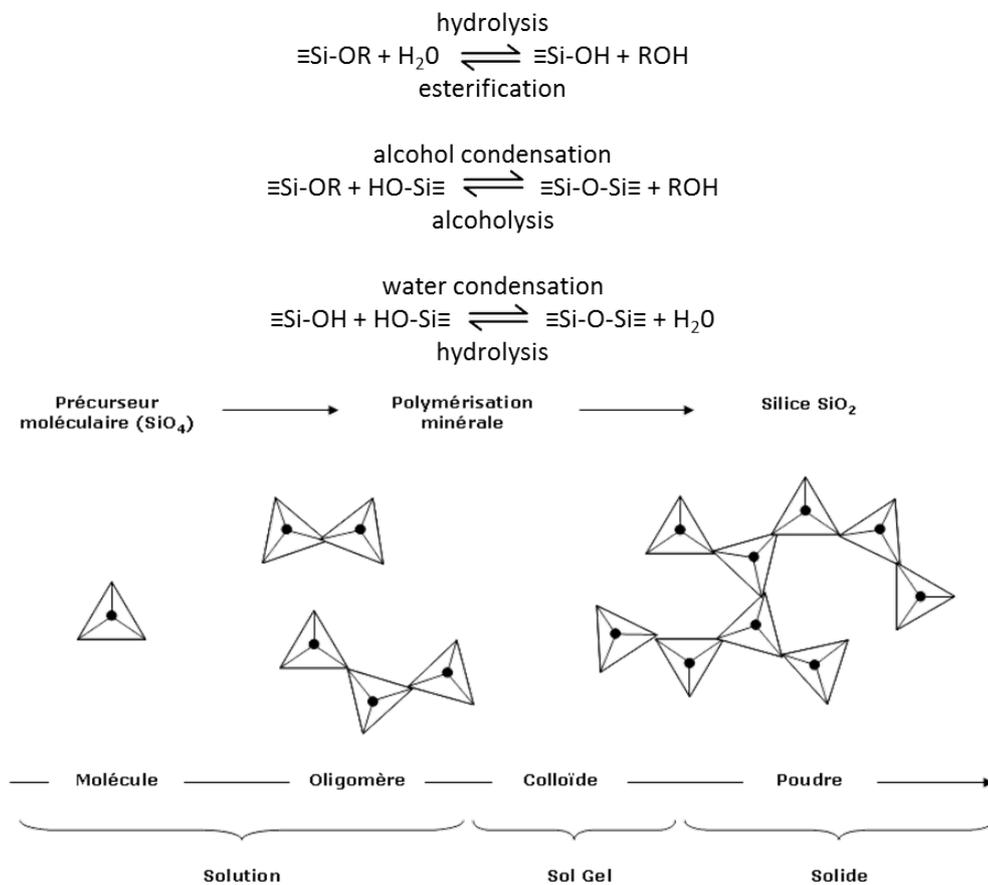


Figure 3: Schéma du procédé sol-gel [4].

Ceci nous guide d'emblée dans la démarche à suivre, les paramètres étudiés en sol-gel devant également s'appliquer en HTC : temps, température, quantité de solvant, présence de catalyseur. En revanche, ces paramètres, en même temps et/ou parallèlement, vont jouer sur les différentes étapes réactionnelles, par exemple, en sol-gel la présence d'ions fluorure accélère certes la réaction de condensation mais entraîne une modification de la microstructure de la silice finale.

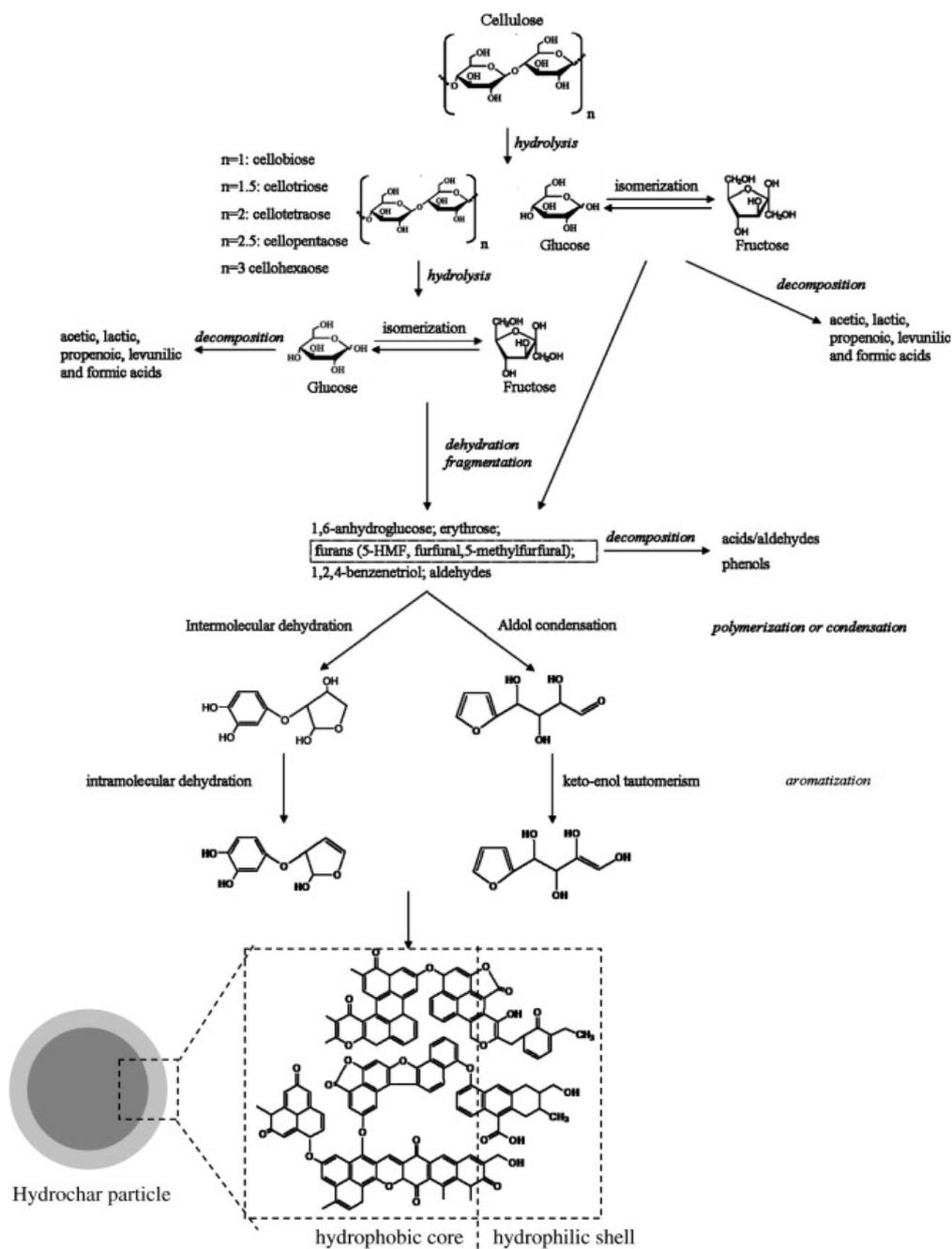


Figure 4: Schéma de la carbonisation hydrothermale [5].

A l'image des pionniers de la chimie sol-gel, nous ne disposons que de peu de moyens d'analyse ou d'observation *in-situ*, nous sommes donc obligés de conclure sur l'ensemble des processus mécanistiques mis en jeu lors de la HTC à partir de l'état final obtenu (à différents temps). Par ailleurs, dans le cas du carbone, les substances de départ étant naturelles (pour la silice, elles sont commerciales), elles présentent donc une plus grande variabilité. Les réactions se produisant lors de la HTC sont en plus d'être successives et concomitantes, concurrentes (e.g., si A donne B et A donne C, B ne donne pas forcément C). Par ailleurs, elles présentent un caractère irréversible beaucoup plus marqué que dans le cas du Si dû à la stabilité des liaisons C-C comparée aux liaisons Si-O. Les produits seront plus sous contrôle cinétique que thermodynamique. De plus, la présence d'une troisième phase (gaz) complexifie encore l'analyse des résultats et rend difficile l'obtention de bilans globaux.

L'objet de ce travail de recherche est donc d'approfondir l'étude de cette approche en tentant de répondre aux questions suivantes :

- La biomasse traitée par HTC a-t-elle des propriétés comparables à celle traitée par torréfaction, notamment en matière de densité énergétique, de broyabilité, de réduction des polluants ?
- La carbonisation hydrothermale permet-elle de récupérer facilement les composés à haute valeur ajoutée (composés organiques, minéraux...)?

Afin d'essayer de répondre à ces questions, l'avancement global du système sera analysé par son arrêt à différents temps, et les paramètres temps, quantité de solvant ou présence de catalyseurs seront testés pour jouer sur la vitesse relative des différents processus.

La biomasse lignocellulosique étant un matériau complexe, l'étude porte tout d'abord sur la HTC de systèmes moléculaires modèles présents dans le bois (glucose, cellulose, hémicellulose,...) en considérant les cinétiques de traitement, températures et milieux. Un matériau réel plus complexe a ensuite été étudié, le hêtre. L'étude de ce dernier a conduit à la détermination de conditions expérimentales jugées optimales selon différents critères, qui sont ensuite appliquées à diverses biomasses (feuillus, résineux, biomasses agricoles,...) étudiées dans le cadre du projet GAYA¹. Puis d'autres méthodes d'activation sont testées telles que les micro-ondes et les fluides supercritiques. Enfin une analyse détaillée des flux de matière, a permis de regrouper les trois axes principaux de la thèse dans un schéma de procédé.

1. Le projet GAYA vise la mise en place, à l'horizon 2017, d'une filière de production de biométhane de 2^{ème} génération commercialisable en tant que combustible ou biocarburant gazeux et transportable via le réseau de gaz naturel. Ce biométhane est produit par conversion thermo-chimique (gazéification) de la biomasse lignocellulosique. Coordonné par GDF SUEZ, le projet GAYA rassemble des partenaires issus de l'industrie et de la recherche publique ou privée, dont FCBA. Cette thèse a été réalisée en marge du projet GAYA.

Etat de l'art

1. Chimie dans l'eau

Depuis le début des années 1990, les ouvrages et les articles de revues scientifiques appelant au développement d'une chimie plus respectueuse des ressources et moins polluante se sont multipliés. Ces appels ont conduit au développement du concept de chimie verte qui recouvre tous les domaines de la chimie et s'attache à de nombreux aspects de celle-ci (utilisation de matières premières renouvelables, économie d'atomes, économie d'énergie. . .).

Dans ces 12 propositions pour une chimie verte, il est proposé d'éliminer l'emploi de solvants autant que faire se peut, ou d'employer des solvants non toxiques et de production robuste [6]. Or, le solvant le plus courant et le moins toxique sur terre est, évidemment, l'eau.

1.1. L'eau <100°C

Du point de vue du chimiste organicien, l'emploi de solutions aqueuses n'est pas sans poser quelques difficultés. En effet, si l'eau solubilise très bien un grand nombre de sels et de molécules polaires notamment par formation de liaisons hydrogène, la majorité des molécules d'intérêt pour l'organicien est insoluble dans ce milieu. Si bien que, pour nombre de travaux ayant trait à l'emploi de l'eau à basse température comme solvant pour la transformation chimique, se pose la question de savoir si ces réactions ont lieu dans l'eau ou, simplement, en présence d'eau, même à l'échelle de traces [7].

L'intérêt accru porté à l'eau comme milieu de synthèse pour la chimie organique a conduit ces dernières décennies à la réalisation avec succès d'un grand nombre de réaction en milieu aqueux (addition de Michael, réaction d'allylation, additions de type Grignard, etc...) [8]. Dans de nombreuses réactions telles que celle de Diels-Alder, une amélioration significative des rendements a été observée dans l'eau comparé à d'autres solvants [9]. L'utilisation d'eau permet la réalisation rapide de réactions multicomposés mais facilite aussi l'isolation des produits de réaction car ceux-ci sont souvent insolubles dans l'eau [9,10].

1.2. Chimie en conditions hydrothermales

1.2.1. Les propriétés physico-chimiques de l'eau surchauffée

Les propriétés physico-chimiques de l'eau varient beaucoup avec la température, comme en témoigne la Figure 5. On peut, en particulier, noter que la constante d'autodissociation (K_w) de l'eau augmente dans un premier temps pour atteindre un plateau entre 200°C et 300°C (K_w est, à 250°C, supérieure de trois ordres de grandeur à ce qu'elle est à température ambiante) avant de chuter fortement à l'approche du point critique (374°C, 221 bars). En parallèle, les concentrations en protons et en hydroxyles libres varient fortement, pouvant même être multipliée par 30 vers 250°C, favorisant les réactions de catalyse acido-basique.

La constante diélectrique de l'eau, quant à elle, diminue régulièrement dans toute la zone entre l'ambiante et le point critique. Par ailleurs, l'extension du réseau de liaisons hydrogène diminue fortement avec l'agitation thermique.

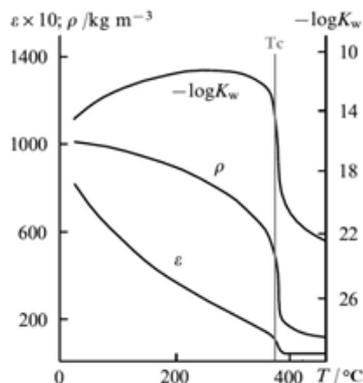


Figure 5: Evolution de la constante d'autodissociation (K_w), de la densité (ρ) et de la constante diélectrique (ϵ) de l'eau en fonction de la température [11].

Ainsi, l'eau surchauffée (c'est-à-dire l'eau liquide entre 100°C et 350°C) se comporte de plus en plus comme un solvant organophile à mesure que la température augmente. Ceci est favorable à la réalisation de réactions organiques développées dans la section suivante.

1.2.2. La chimie organique sous traitement hydrothermal

Dès 1913, il a été suggéré que les réactions hydrothermales étaient à l'origine de la formation des combustibles fossiles, en particulier du charbon [12]. Bien avant la formation des dépôts de charbon, l'émergence de la vie s'est probablement produite dans un environnement hydrothermal [13, 14] par la synthèse prébiotique des premières molécules organiques sur terre. Des conditions similaires sont encore présentes sur le globe, dans les cheminées hydrothermales en mer profonde. Malgré cela, la synthèse organique dans l'eau à haute température n'a pas été étudiée avant les années 1980. De nombreuses réactions organiques ont été réalisées depuis, et d'excellents articles de revue qui résument ces développements sont disponibles [11–16]. Il est intéressant de noter que la plupart des articles se concentrent sur des conditions de réaction plutôt sévères, principalement au-dessus de 250°C. Dans cette partie, un rapide tour d'horizon des réactions organiques décrites dans l'eau surchauffée et dans l'eau supercritique est réalisé afin de mieux appréhender et identifier le type de réactions à l'œuvre lors du processus de carbonisation hydrothermale (Etat de l'art, section 4).

a) Les différents types de réactions décrites en conditions supercritiques

Les principales réactions en eau supercritique décrites peuvent être classées en quatre groupes :

- Les réactions d'élimination (déshydratation, décarboxylation, ...)
- Les condensations (alkylation, aldolisation, condensation de Claisen-Schmidt, ...)
- Les réactions d'addition (réaction de Diels-Alder, réaction de Heck et d'autres réactions de couplage, ...)
- Les réactions redox (hydrogénation, déshydrogénation, oxygénation, ...).

Le Tableau 1 présente quelques exemples de telles réactions dans l'eau supercritique et proche du point critique.

Tableau 1: Quelques exemples de réactions organiques se produisant dans l'eau supercritique [17–21].

Type de Réaction	Exemples	Température (°C)	Rdt (%)	Réf.
Déshydratation		360	75	17
Alkylation (type: Friedel Crafts)		275	20	18
Condensation (type: Aldolisation)		250	24	19
Condensation (Type Diels-Alder)		375	86	20
Oxydation		375	60	21

b) Les réactions organiques dans l'eau surchauffée

Les conditions hydrothermales (à des températures donc moins élevées que les conditions critiques) sont donc assez peu familières aux organiciens, mais bien connues des chimistes inorganiciens. En effet, la synthèse de matériaux tels que les zéolithes [22, 23], les nanoparticules d'oxydes [24, 25] ou les oxydes mésoporeux [26, 27] s'effectue souvent en conditions hydrothermales. Plus récemment, des matériaux hybrides ou purement organiques ont également été synthétisés dans ces conditions, par exemple les « metal organic frameworks » (MOF) [28, 29] ou le carbone hydrothermal [30]. A l'inverse, dans la

gamme de températures comprises entre 150°C et 220°C, l'eau constitue en quelque sorte un "no man's land" organochimique et très peu d'études rapportent l'utilisation d'eau surchauffée pour promouvoir les réactions organiques.

i. Réactions organiques dans l'eau pure et dans l'eau salée

Comme précédemment mentionné par Katritzky et al. [31], l'eau pure à des températures modérées (jusqu'à 250°C), n'impacte pas fortement les molécules organiques inactivées. Afin de pouvoir observer des réactions chimiques, il faut donc soit avoir recours à des substrats activés soit à l'emploi de catalyseurs.

- Réactions modèles dans l'eau surchauffée

Connaissant la réactivité organique en eau supercritique, Avola et al. [32] ont testé la déshydratation des alcools comme premières réactions en conditions hydrothermales. Une gamme limitée d'alcools activés a été sélectionnée et a été chauffée dans l'eau à 180°C pendant 16h.

Trois principales remarques concluent ce travail [32] :

- Dans le cas du 1-phénylpropan-1-ol (Figure 6A), la réaction de déshydratation classique catalysée par protonation a été observée, l'eau surchauffée peut donc se comporter comme un acide (cf. Etat de l'art. 1.2.1.).
- Des réactions plus complexes, telles que les réarrangements pinacoliques (Figures 6D et 6E) ou les condensations d'aldols peuvent aussi se produire.
- Bien que les substrats utilisés puissent être sensibles à l'oxydation, aucun produit d'oxydation n'a été détecté. L'hypothèse de Antal et al. [33], à savoir que seuls les processus hétérolytiques (et aucun processus radicalaire) sont à l'œuvre dans ces conditions, a été confirmée.

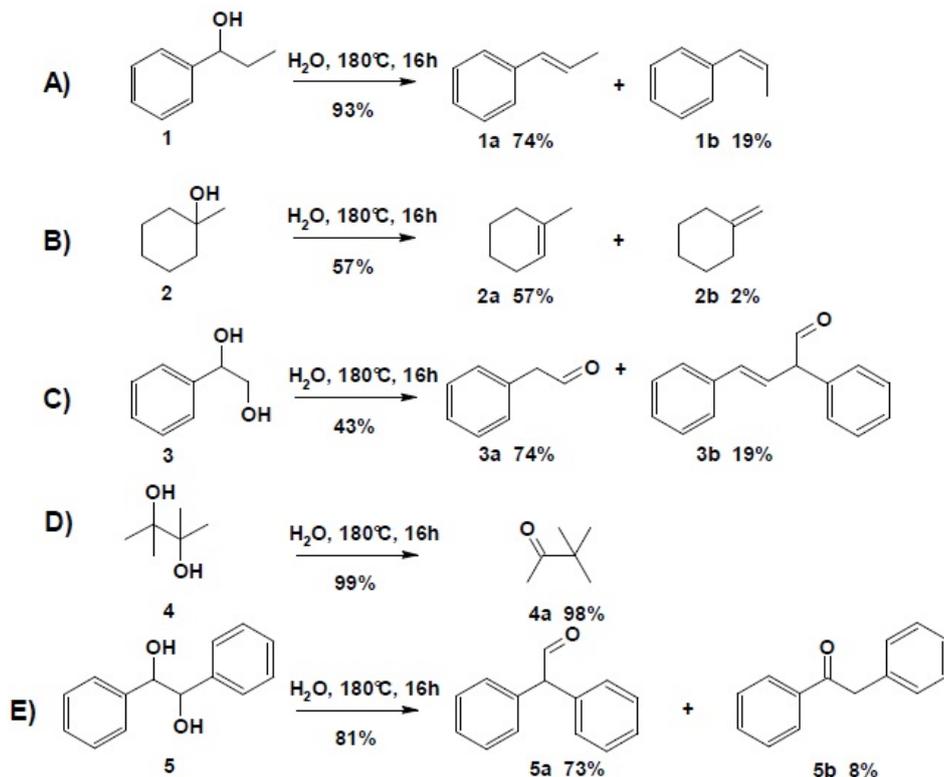


Figure 6: Schémas réactionnels d'alcools activés dans l'eau surchauffée [32].

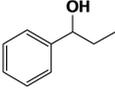
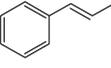
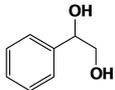
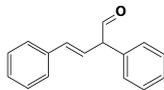
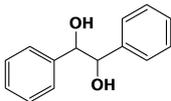
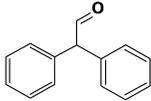
- Les effets de sels spécifiques à ces réactions

Busey et Mesmer [34] ont démontré que l'addition de NaCl à l'eau augmentait sa constante de dissociation à plus haute température. Afin d'améliorer les taux de conversion obtenus, qui en dépit de quelques exemples très favorables étaient relativement faibles, Avola et al. [32] ont testés les sels comme catalyseurs.

Le Tableau 2 compare les rendements obtenus dans les réactions décrites en Figure 6, dans de l'eau pure et dans NaCl 1M. Dans tous les cas, l'utilisation de la saumure comme milieu réactionnel entraîne une augmentation du rendement (à l'exception du pinacol qui avait déjà un produit de réarrangement de 98% dans l'eau pure).

Ces mêmes auteurs ont ensuite testés d'autres sels afin d'observer les effets de sels avec le phénylpropan-1-ol utilisé comme molécule modèle (Figure 7). Ces tests ont mis en évidence que la nature des cations n'influence pas le résultat de la réaction alors que la nature de l'anion joue un rôle prépondérant. Ils ont aussi montré la corrélation entre les pKa et les rendements. En effet, les anions correspondant à des acides forts peuvent favoriser la réaction de déshydratation, tandis que ceux correspondant à des acides faibles peuvent la bloquer. Ils ont donc démontré que les paires d'ions peuvent agir comme des acides ou des bases à haute température dans l'eau.

Tableau 2: Comparaison de quelques réactions organiques à 180°C dans l'eau pure et dans une solution de NaCl 1M [32].

Réaction	Réactif	Produit	Rendement (%)	
			Eau Pure	NaCl (1M)
A			75	98
B			53	70
C			21	64
D			98	98
E			73	89

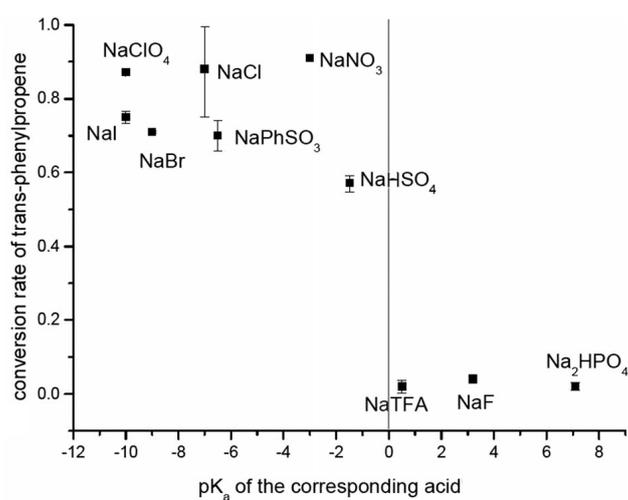


Figure 7: Ratio de conversion du phénylpropan-1-ol en trans-phényl-propène en fonction de la basicité des anions des sels ajoutés.

Un autre exemple de ce genre de synthèse en conditions hydrothermales a été étudié par Kopetzki et Antonietti [35]. En effet, ces auteurs ont mis en évidence que les anions sulfate peuvent être employés en tant que bases «modulables» selon la température (les sulfates deviennent de plus en plus basiques avec la température) pour promouvoir l'hydrogénation par transfert de l'acide lévulinique en β - valerolactone.

i.i. Réactions organiques en milieu dilué d'acide surchauffé

L'eau hydrothermale étant un milieu prometteur pour la chimie organique, Smutek et al. [36] ont voulu pousser la réactivité un peu plus loin afin de tester les limites de ce solvant en présence d'acides dilués. Les premiers tests ont été réalisés sur le 1-phényléthan-1,2-diol en présence de HCl à 0,05M, dont le principal produit de la réaction est le 3-phénylnaphtalène (Figure 8). Ce produit est issu d'une addition intramoléculaire de type Friedel-Craft du produit de condensation d'aldol formé.

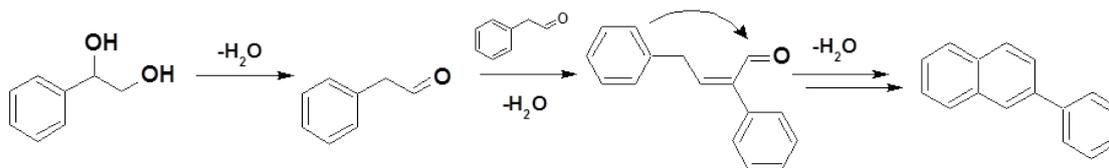


Figure 8: Réaction du 1-phényléthan-1,2-diol en présence de HCl à 0,05M à 180°C pendant 16h.

Ils ont ensuite testé l'ajout d'alcools à des dérivés du phénol dans des solutions d'acides dilués surchauffés (Figure 9). En effet, l'utilisation d'alcools comme agents d'alkylation a reçu une grande attention ces dernières années car ils sont beaucoup plus écologiques que les halogénures habituels, en particulier parce qu'ils ne libèrent que de l'eau comme sous-produit [37]. En outre, le choix s'est porté sur le phénol en raison de sa bonne solubilité dans l'eau et parce que son alkylation avec des catalyseurs classiques est souvent entravée par son interaction comme ligand sur les métaux utilisés. De plus, l'alkylation du phénol avec des alcools activés dans l'eau supercritique a déjà été étudiée (cf. Tableau 1).

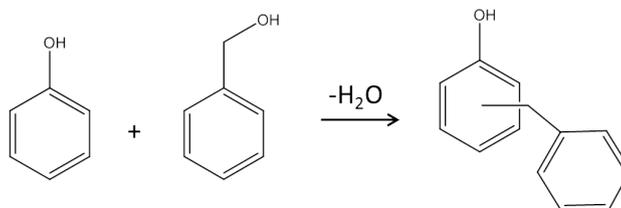


Figure 9: Alkylation de Friedel-Crafts du phénol avec l'alcool benzylique.

Comme le montre la Figure 10, la réaction d'alkylation n'a quasiment pas lieu dans l'eau pure. En revanche, dès l'ajout de quantités, même très faibles, d'acide chlorhydrique, les

produits d'alkylation de type Friedel-Crafts ont été détectés et, dès 0,05 moles par litre d'acide, la conversion de l'alcool benzylique est complète. Ceci démontre la puissance des acides dilués en conditions hydrothermales comme outils de synthèse organique.

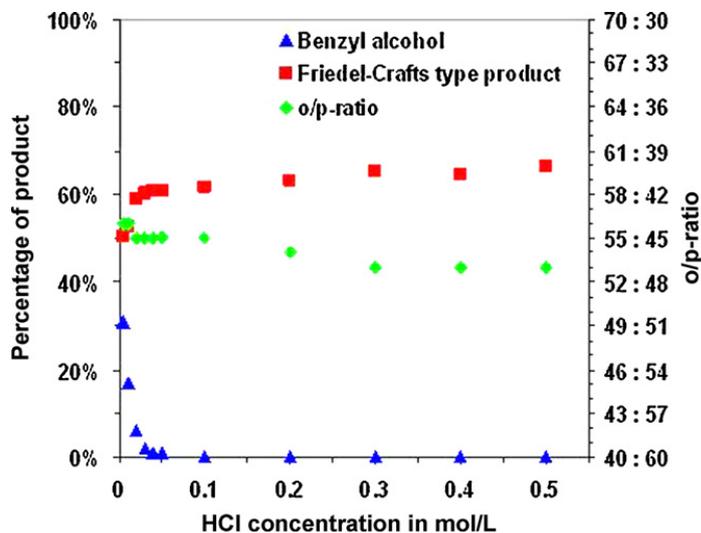


Figure 10: Evolution de la conversion de l'alcool benzylique et de la production de produits de monoalkylation en fonction de la concentration en acide chlorhydrique à 180°C après 16 h de réaction [36].

Les auteurs de ce travail ont également montré que des acides organiques pouvaient être employés (Figure 11), même si les taux de conversion observés sont plus faibles que pour l'acide chlorhydrique.

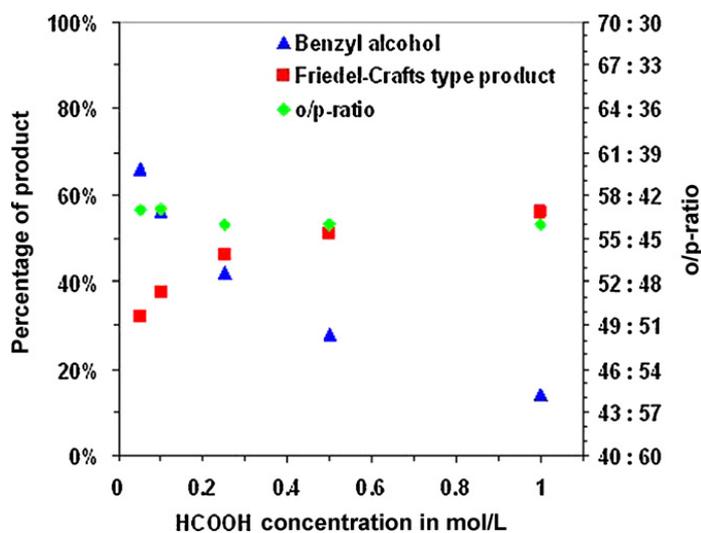


Figure 11: Evolution de la conversion de l'alcool benzylique et de la production de produits de monoalkylation en fonction de la concentration en acide formique à 180°C après 16 h de réaction [36].

2. La biomasse lignocellulosique

2.1. Définitions

Le parlement européen et le conseil européen ont décrit dans leur directive 2009/28/CE du 23 avril 2009, la biomasse comme étant « la fraction biodégradable des produits, des déchets et résidus d'origine biologique provenant de l'agriculture (y compris les substances végétales et animales), de la sylviculture et des industries connexes, y compris la pêche et l'aquaculture, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux ».

Néanmoins, cette définition peut varier selon le domaine d'activité. Dans cette thèse, le terme biomasse sera employé pour désigner un ensemble de matière organique d'origine vivante constituant une source de matières premières et d'énergie renouvelable. La biomasse est un nom commun à un ensemble très varié de composés organiques ayant des propriétés, des structures et des compositions différentes.

Il existe différents types de biomasse (animale ou végétale) qui proviennent de diverses origines (forêt, agriculture, alimentaire, déchets ménagers). Deux grandes classes de biomasse peuvent être distinguées :

- La « biomasse humide » est constituée des déchets d'origine agricole (fumiers, lisiers), agroalimentaire ou urbaine (déchets verts, boues d'épuration, fraction fermentescible des ordures ménagères...) et peut être transformée en énergie ou en engrais/amendement.
- La biomasse lignocellulosique également appelée « biomasse sèche » ou « bois-énergie » est constituée de divers déchets de bois et résidus agricoles (déchets ligneux). Les ressources disponibles et renouvelables de biomasse lignocellulosique sont, entre autres, le bois, les écorces, les pailles, et les bagasses. Notre étude concernera ce type de biomasse.

La classification de la biomasse lignocellulosique la plus communément utilisée fait appel à trois groupes principaux de plantes qui sont basés sur des critères compositionnels et structuraux (Figure 12). Les trois groupes principaux sont le bois de conifères (ou résineux), le bois de feuillus et les tiges des plantes herbacées (chaumes de céréales, de bambous, de roseaux, de cannes à sucre ou de Provence).

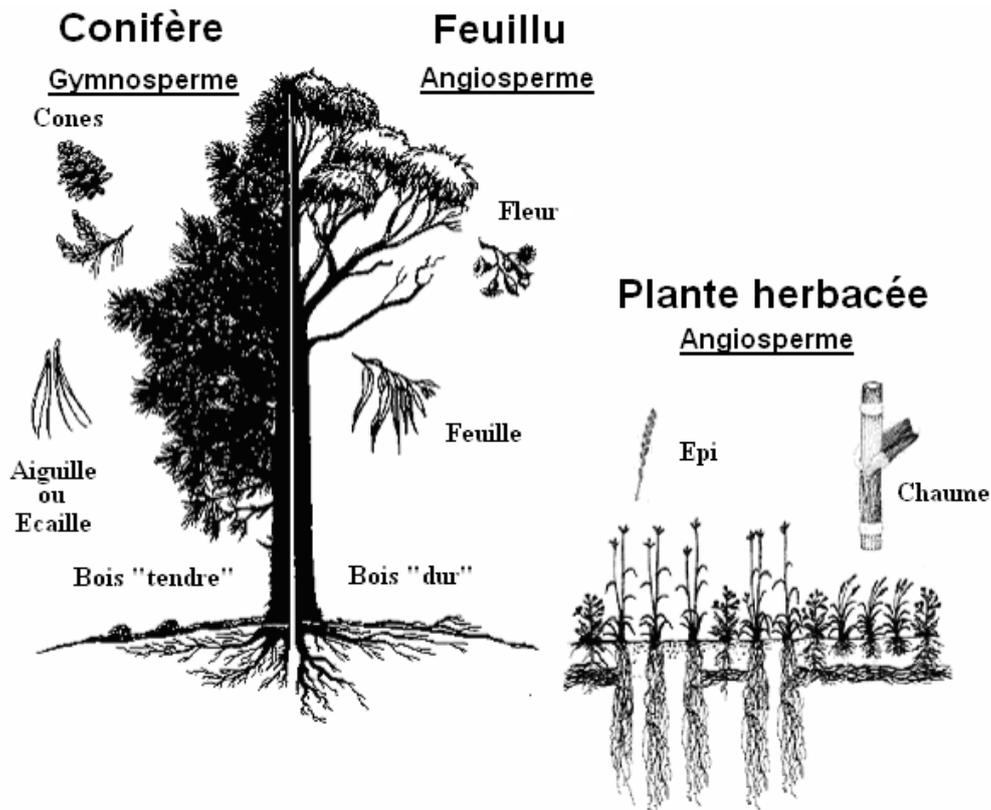


Figure 12: Classification de la biomasse lignocellulosique [38].

La biomasse lignocellulosique est un matériau principalement constitué de macromolécules approximativement de 40-50% m/m de cellulose, 20-40% m/m d'hémicellulose et de 18-35% m/m de lignine (Figure 13).

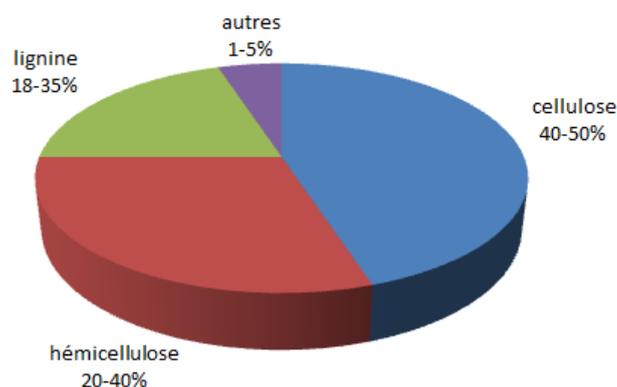


Figure 13: Composition typique de la biomasse lignocellulosique [39].

Le Tableau 3 présente les proportions en lignocelluloses constitutives des principaux groupes de biomasse lignocellulosique. D'après ce tableau, le bois de conifères est le plus riche en lignine, le bois de feuillus est le plus riche en cellulose et les chaumes sont les plus riches en hémicelluloses, néanmoins les proportions peuvent varier de façon importante pour

un même groupe [40]. Ainsi, une importante variabilité de la composition est observée en fonction de la provenance de la biomasse.

Tableau 3: Compositions en fractions constitutives (% pds) des trois groupes principaux de biomasse lignocellulosique [40].

	Cellulose	Hémicellulose	Lignine
Bois de conifères	40-45	15-30	25-30
Bois de feuillus	40-50	15-30	15-30
Chaumes	30-50	15-40	15-25

2.2. Composition chimique de la biomasse

2.2.1. Constituants principaux

Les parois cellulaires de la plupart des plantes sont majoritairement constituées de fibres de cellulose liées par des hémicelluloses dans une matrice amorphe de lignine (Figure 14).

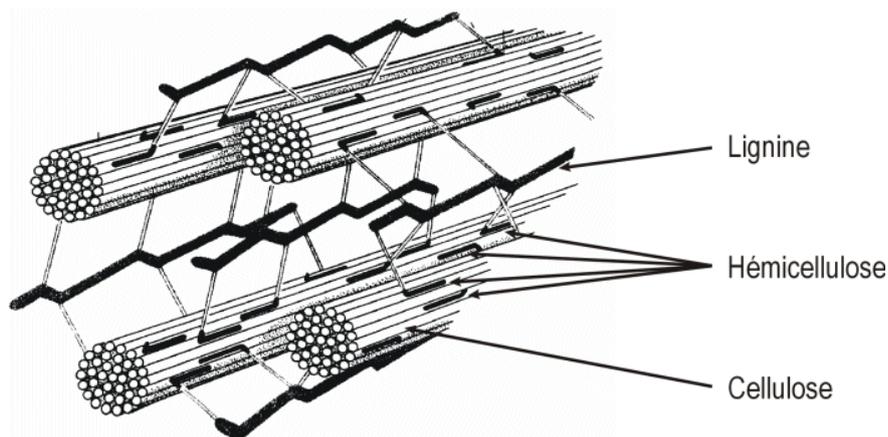


Figure 14: Représentation schématique de l'arrangement des principaux constituants de la biomasse lignocellulosique. Source : <http://bioethanol.voila.net/cellulose.htm>.

a) La cellulose

La cellulose est un homopolymère linéaire dont le motif de répétition est le dimère cellobiose (Figure 15). Son degré de polymérisation (DP) est compris entre 5000 et 10000 [41]. Le degré de polymérisation est défini comme étant le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule. Lorsque le degré de polymérisation est inférieur à 30, on parle d'oligomère et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un polymère. Les chaînes de cellulose sont liées les unes aux autres par des liaisons hydrogènes intra- et inter-moléculaires pour former des microfibrilles. L'arrangement ordonné de ces dernières confèrent la résistance mécanique aux parois des fibres de bois.

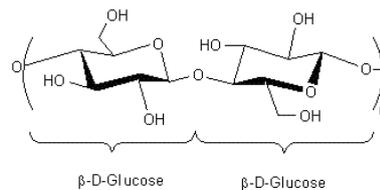


Figure 15: Cellobiose, motif de répétition de la cellulose.

b) Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides non linéaires (ramifiés) dont le degré de polymérisation varie de quelques dizaines à plusieurs centaines d'unités monomériques [40]. Leurs unités monomériques (Figure 16) sont des pentoses (principalement xylose et arabinose) et des hexoses (principalement glucose, mannose et galactose) et des acides carboxyliques (principalement les acides mannuronique, galacturonique et glucuronique).

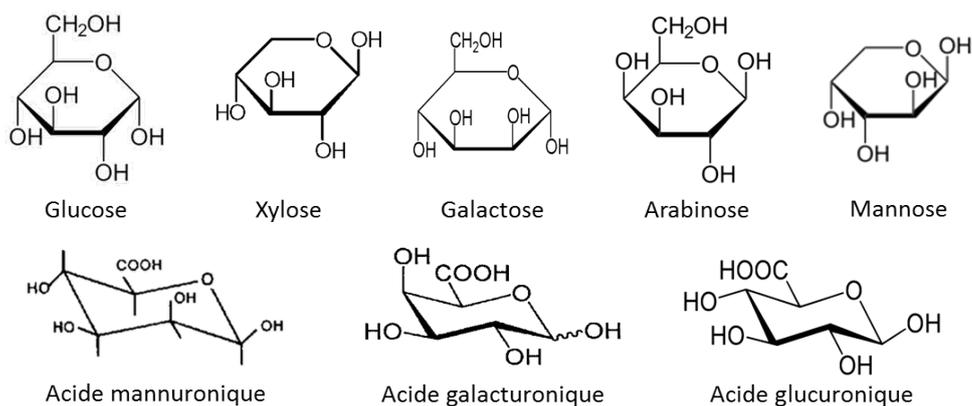


Figure 16: Unités monomériques composant les hémicelluloses.

La nature et la composition des hémicelluloses diffèrent d'une essence à l'autre, en Figure 17 sont représentées les structures chimiques du xylane des feuillus et du glucomannane des résineux. Les hémicelluloses sont associées à la cellulose par des liaisons hydrogène et l'ensemble de ces deux polymères est appelé l'holocellulose.

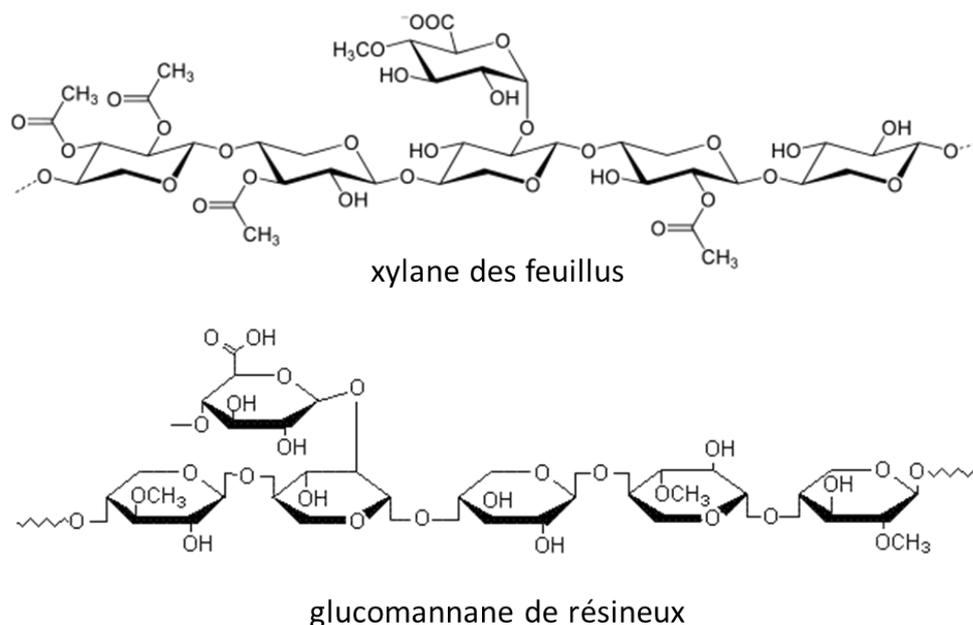


Figure 17: Structures chimiques du xylane des feuillus et du glucomannane des résineux.

c) La lignine

La lignine est une macromolécule complexe (Figure 18) et amorphe.

Ce polymère est formé de trois alcools phénoliques représentés en Figure 19 : alcool coumarylique (unités para-hydroxyphéniles), alcool coniférylique (unités guaiacyles) et alcool sinapylique (unités syringyles). Les proportions des différents monomères et le type de liaisons dépendent du type de biomasse. Les lignines des bois de feuillus sont composées essentiellement des unités guaiacyle et syringyle tandis que celles de résineux sont composées d'unités guaiacyle et celles de plantes annuelles d'unités para-hydroxyphéniles.

La lignine, qui protège l'holocellulose de la dégradation microbienne en leur conférant une résistance à la pourriture, est par la même occasion un des facteurs limitant les plus importants à la conversion de la biomasse en pâte à papier ou en biocarburants.

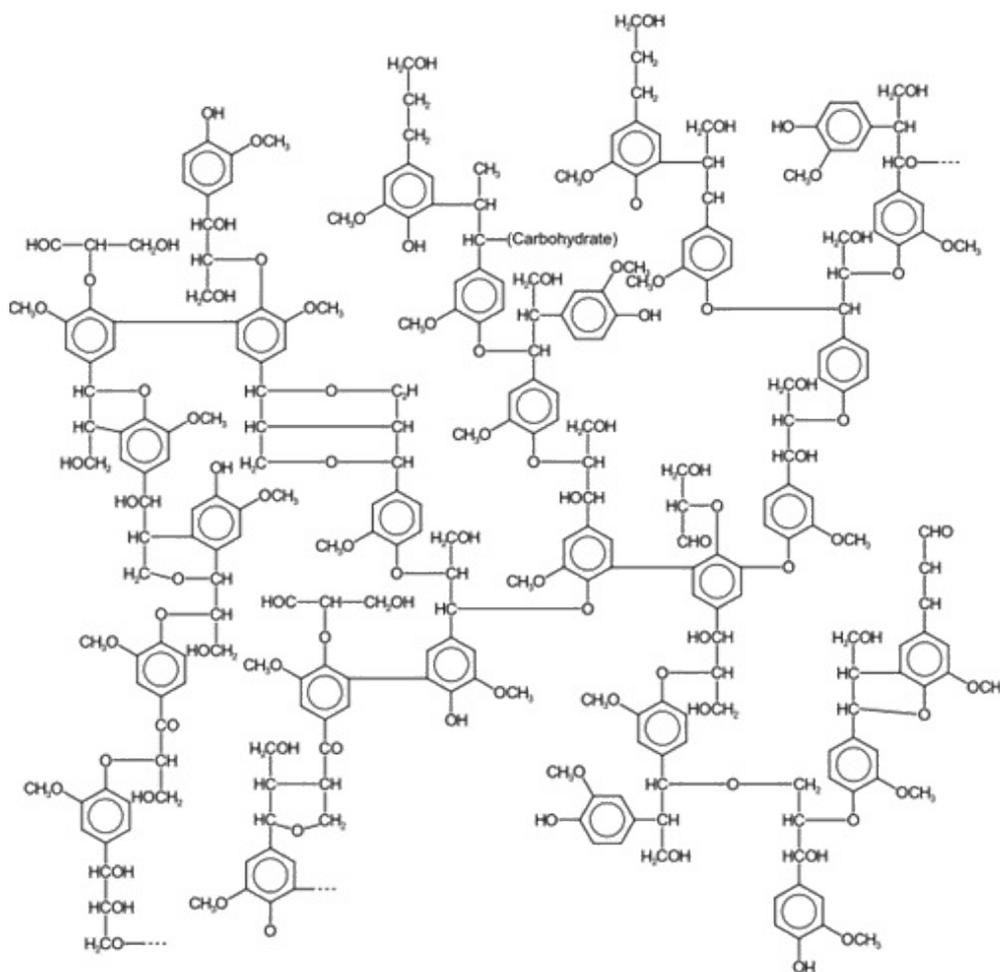


Figure 18: Structure de lignine [42].

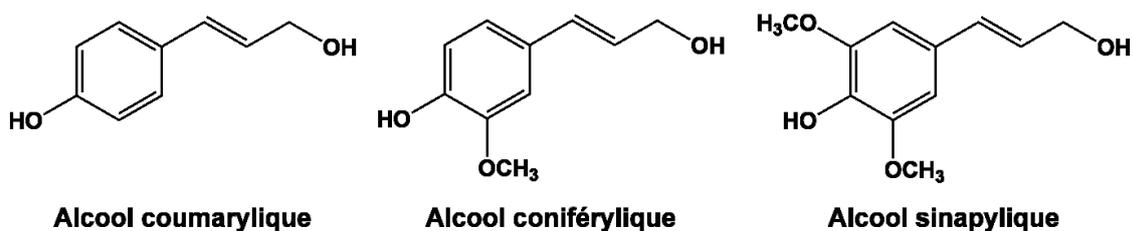


Figure 19: Unités monomériques de la lignine.

2.2.2. Constituants minoritaires

a) Les extractibles

La biomasse lignocellulosique contient aussi diverses molécules organiques (Figure 20) telles que les composés aromatiques (tanins,...), les terpènes, les composés aliphatiques (acides gras saturés et insaturés,...). Ces composés sont communément appelés extractibles car ils peuvent être extraits du bois par un solvant (eau, éthanol, acétone,...). Ils sont responsables de certaines propriétés du bois comme la couleur, l'odeur ou la résistance à la décomposition biologique [43]. Ils peuvent aussi être utiles pour les industries chimiques (par ex : essence de térébenthine obtenue par distillation des huiles essentielles de pin comme l'acide abiétique, qui est utilisée pour dissoudre les corps gras ou les cires, pour fabriquer les vernis,...) et pharmaceutiques (par ex : Hélénaline, extraite de l'arnica montana qui a des propriétés anti-inflammatoires, anti-ulcères,... ou l'Eucalyptol, anti-inflammatoire qui est trouvé dans l'huile essentielle de certains eucalyptus, romarin, laurier, ...) [44]. Tout comme les composants majoritaires, la quantité et la composition de ces molécules sont fonction de l'espèce considérée.

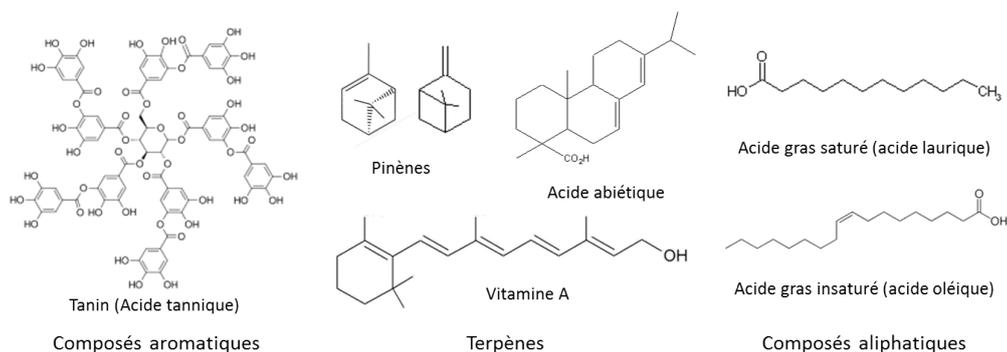


Figure 20: Exemple d'extractibles.

b) Les cendres

Les composés inorganiques ou cendres sont présents dans le bois en quantité variable, comprise entre 0,5 et 3% de la masse initiale du bois [45]. Les principaux éléments inorganiques constituant la biomasse sont le calcium, le potassium, le magnésium, le phosphore, le silicium, le manganèse et en plus faible proportion, le sodium, le fer, l'aluminium et les métaux lourds [46]. Certaines espèces sont capables d'accumuler ces éléments à de très fortes concentrations dans leurs tissus, c'est par exemple le cas du *Pycnantha acuminata* qui est appelé en Nouvelle-Calédonie « sève bleue » ou « plante à nickel » (Figure 21). Son latex peut contenir plus de 20% de nickel (rapporté au poids

sec). La nature et la quantité d'éléments inorganiques sont dépendants des espèces et des conditions de croissance.



Figure 21: *Pycnanandra acuminata* (Sève bleue ou Plante à Nickel).

2.3. Les ressources en biomasse

Il existe plusieurs ressources en biomasse disponibles [47, 48] :

- les cultures dédiées à la production d'énergie (plantes agricoles, forêts, algues, ...),
- les résidus de la biomasse (branches, souches, feuillage, ...)
- les sous-produits (liqueurs noires, boues de STEP, ordures ménagères, ...).

La ressource biomasse de la forêt est divisée en deux types :

- les résidus forestiers issus de l'exploitation de bois destinés à d'autres usages que l'énergie (bois d'œuvre, papeterie, chauffage, ...). Ils sont appelés rémanents (RM) et sont la fraction de biomasse ligneuse inexploitée (petit bois, menu bois, branches) et sont souvent abandonnés sur la parcelle forestière.
- les forêts destinées à produire de l'énergie avec les taillis à courte rotation (TCR) qui correspondent à une culture d'arbres à croissance rapide plantés densément et récoltés tous les 10-12 ans. Les souches restent en place et fournissent de nouveaux arbres : trois rotations sont possibles dans la plupart des cas. Il peut aussi s'agir de taillis à très courtes rotations dont les récoltes sont plus fréquentes : tous les 2 ou 3 ans. Ces deux types de culture (TCR et TTCR) nécessitent des espèces ayant une faible demande en eau et en engrais, les plus communes sont le peuplier et l'épicéa, pour l'Europe d'autres espèces ont été étudiées et semblent prometteuses : le palmier à huile, le saule, le bouleau, l'aulne, le robinier faux-acacia et le genêt d'Espagne.

3. La carbonisation hydrothermale (HTC)

3.1. Historique et définition

3.1.1. Historique

La carbonisation hydrothermale a été pour la première fois décrite par Bergius en 1913. Son but était de comprendre le processus de formation naturelle du charbon à partir de biomasse et le cas échéant d'en produire techniquement [49]. Dans les années 1920-1930, Berl, Schmidt et al. [50,51] ont simulé la carbonisation à l'aide de composés modèles tels que la cellulose et la lignine. Quelques décennies plus tard, Kreulen et Kreulen van Selms [52] ont montré par l'étude détaillée de composés modèles (lignine et humine) qu'une multitude de réactions complexes se déroulent simultanément au cours de la carbonisation de produits naturels complexes. De même que Schumacher, Huntjens, van Krevelen [53] qui ont réalisé dans les années 1960, des expériences similaires et qui sont arrivés aux mêmes conclusions sans avoir de certitude sur les modèles réactionnels et les mécanismes mis en jeu.

En raison du faible coût et de l'utilisation croissante du pétrole, les recherches sur la carbonisation hydrothermale ont été longtemps ignorées, comme le montre la Figure 22. Depuis 2005 et afin d'anticiper une éventuelle raréfaction des ressources fossiles, celle-ci connaît un regain d'intérêt, voire une re-découverte.

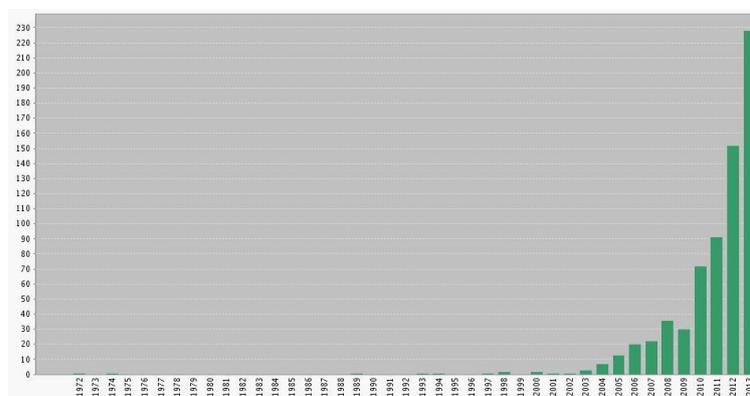


Figure 22: Nombre de publications sur la carbonisation hydrothermale de 1972 à 2013. Relevé le 3 septembre 2014 sur <http://www.webofknowledge.com> recherche : hydrothermal carbonization (topic) et create citation report.

3.1.2. Définition

La carbonisation hydrothermale est définie comme étant un processus de conversion thermo-chimique de la biomasse dans le but d'obtenir un solide, ressemblant à un charbon en phase aqueuse. Il s'agit d'un processus exothermique qui diminue les taux d'oxygène et d'hydrogène de la matière (Figure 23) principalement par des réactions de déshydratation

et de décarboxylation [54]. Ceci est obtenu en appliquant des températures comprises entre 150°C et 250°C à un mélange de biomasse et d'eau (en général 10% en masse de biomasse) sous pression autogène (par exemple : à 180°C, 10bars). Afin de mieux appréhender les résultats obtenus au cours de la thèse, la notion des rendements massiques est expliquée suivant le cas du glucose ($C_6H_{12}O_6$). En fonction des réactions favorisées, la carbonisation hydrothermale ne permettrait d'obtenir au maximum que 40% de rendement massique si l'on obtient du carbone pur, 53,3% pour 100% d'oxygène et 6,7% pour 100% d'hydrogène.

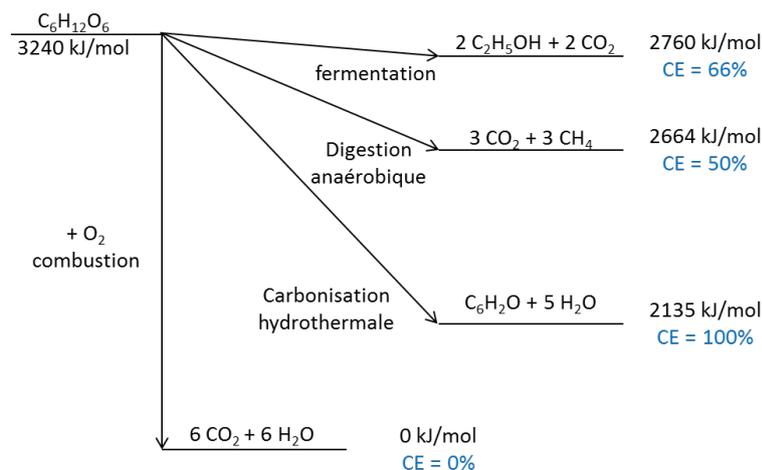


Figure 23: Comparaison de divers traitements des carbohydrates en fonction de l'énergie de combustion stockée et de l'efficacité atomique en carbone de la transformation (CE) [55].

La carbonisation hydrothermale permet d'obtenir des produits d'intérêt à partir de matériaux organiques résiduels et de déchets (cf. 3.3.). Contrairement à d'autres processus de conversion de la biomasse, les exigences sur les matières premières sont assez faibles. En effet, HTC offre la possibilité d'utiliser en particulier de la biomasse humide avec de faibles teneurs en composants de valeurs tels que l'huile, l'amidon comestible ou des sucres [56].

3.2. Produits et Coproduits issus de la carbonisation hydrothermale

3.2.1. Le solide : hydrochar

La fraction solide a suscité un intérêt croissant dans les recherches de ces dernières années. Semblable au charbon naturel, il représente une agglomération de différentes substances chimiques. Son aspect visuel est plus foncé que le bois initial, voire noir.

Les compositions élémentaires atteintes par carbonisation hydrothermale peuvent se rapprocher de celles du lignite ou de celles du charbon sous-bitumineux selon le traitement [54].

Les spectres RMN ^{13}C du bois et de la cellulose [57, 58] et la solubilité de l'hydrochar dans différents solvants (par ex : mélanges benzène - alcool, solutions alcalines, ...) [12, 50] ont montré que la modification des liaisons carbone-carbone est similaire à celle de la carbonisation naturelle et que la structure du squelette de l'hydrochar (Figure 24) est comparable à celle du charbon naturel. Néanmoins la quantité de groupements fonctionnels, en particulier ceux contenant de l'oxygène, reste supérieure à celle du charbon naturel. Même s'il présente une plus grande quantité de groupements fonctionnels, l'élimination de groupes hydroxyles et carboxyles (cf. 4.1.2.) résulte en une diminution de l'hydrophilie du produit final par rapport à celle du produit de départ [59].

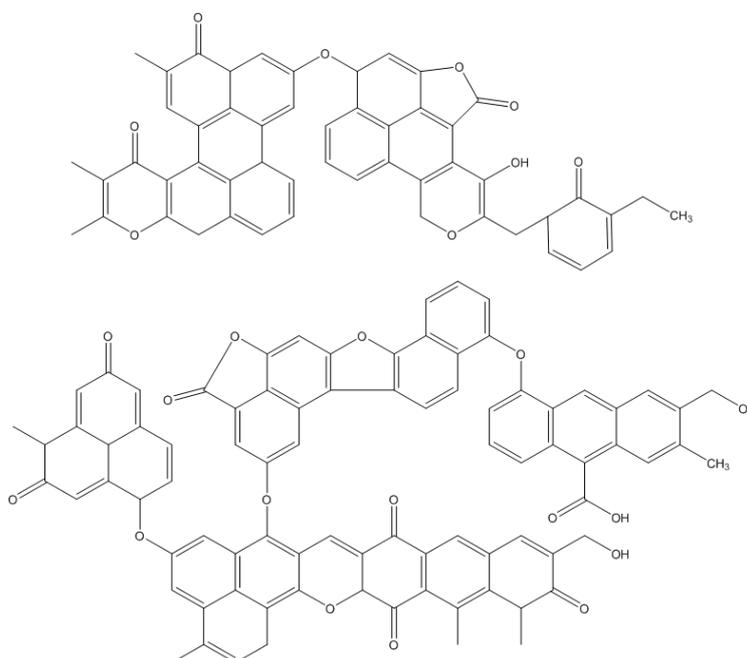


Figure 24: Structure modèle d'hydrochar [5]

La biomasse de départ est aussi composée d'inorganiques nécessaires à leur croissance, le comportement de ceux-ci lors de la carbonisation hydrothermale a été peu étudié. Récemment, Reza et al. [60] ont étudié la destinée de ces éléments avec différentes biomasses et ont montré que le traitement hydrothermal pouvait éliminer jusqu'à 90% de Ca, S, P, Mg, et K, et plus de 50% de Fe et Mn. Mais aussi que dans les résidus agricoles tels que le miscanthus, ou le panic érigé (switchgrass), les métaux lourds pouvaient être lixiviés de 72 à 93%.

En ce qui concerne la structure physique du carbone hydrothermal, il a été montré que celui-ci possède une petite surface spécifique ($5\text{m}^2/\text{g}$) mais que celle-ci peut être améliorée en supprimant les extractibles ou par traitement thermique [61], atteignant ainsi une surface spécifique comparable à celle du charbon naturel ($>300\text{m}^2/\text{g}$).

3.2.2. La phase liquide

La phase liquide présente une charge élevée de composés inorganiques et organiques. La majorité d'entre eux sont potentiellement des produits chimiques valorisables. A moins d'être récupérés, ces composés peuvent représenter une perte considérable comme par exemple, les métaux lourds ou les éléments valorisables pour l'agriculture (Na, K, Mg, P) [60]. En outre, cette phase liquide très chargée engendre des problèmes au sein de l'équipement utilisé mais aussi en qui concerne son retraitement [62]. En effet la polymérisation et / ou la précipitation de particules solides pourraient bloquer les pièces sensibles, en particulier lorsqu'ils sont accompagnés par une grande différence de température [63]. Ces problèmes sont comparables à d'autres procédés de conversion hydrothermale de la biomasse. Les eaux usées de la carbonisation hydrothermale peuvent être retraitées par un traitement aérobie ou anaérobie pour réduire significativement le carbone organique total. Récemment, Stemann et al. [64] ont montré qu'une recirculation de cette eau pourrait grandement améliorer la performance globale du processus avec une accumulation d'acides organiques dans la phase liquide et de substances solides supplémentaires.

3.2.3. La phase gaz

Le gaz formé lors de la carbonisation hydrothermale se compose principalement de CO_2 . Des fractions mineures de CO , CH_4 et H_2 ont aussi été signalés [56, 64, 65].

Néanmoins, les procédures de mesures de gaz sont très rarement mentionnées dans les publications ce qui rend quasiment impossible une comparaison détaillée des résultats publiés. De plus, une disparité dans les mesures de gaz de l'ordre de 20% a été rapportée dans des conditions expérimentales identiques [66, 67].

3.3. Applications énergétiques

3.3.1. La carbonisation de systèmes modèles

L'étude d'un matériau polymérique composite complexe tel que la biomasse lignocellulosique demande de se pencher sur les différents éléments qui la composent afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels qui peuvent avoir lieu lors d'un traitement thermochimique.

Comme vu au paragraphe 2.2, la biomasse lignocellulosique est composée majoritairement de cellulose et d'hémicelluloses qui sont des polymères de polysaccharides et de lignine. Afin de comprendre les réactions et les mécanismes qui se produisent lors de la carbonisation, les chercheurs se sont intéressés dans un premier temps aux monosaccharides.

a) Les monosaccharides

Les expériences impliquant la carbonisation hydrothermale de différents types de saccharides ont été réalisées au cours de la première moitié du XX^{ème} siècle dans le but d'obtenir des informations sur le mécanisme de carbonisation naturelle [49, 51]. Ces expériences étaient effectuées dans l'eau entre 150°C et 350°C. Plus tard, Schuhmacher, Huntjens et van Krevelen ont analysé l'influence du pH sur les produits de la réaction et ont constaté de sérieuses différences dans les schémas de décomposition [53].

Ce n'est que plus récemment que l'on s'est intéressé à la fois au mécanisme de cette carbonisation et à la description chimique détaillée des produits obtenus. Les sucres étant des polyols, on peut légitimement s'attendre à retrouver des réactions similaires à celles décrites sur des molécules modèles dans la partie 2.

Toutefois, ce n'est que dernièrement, qu'une attention toute particulière a été accordée au résidu solide issu de ce traitement. Wang a été le premier à présenter le traitement hydrothermal du saccharose comme un moyen de produire des microsphères carbonées (taille $\sim 1,5 \mu\text{m}$) [68]. Par la suite, Sun et Li ont étudié la préparation de microsphères carbonées de taille ajustable (0,2-1,5 μm) chargées de nanoparticules de métaux nobles [69]. Les autres groupes ont profité de la présence d'oxygène sur la surface extérieure des microsphères carbonées pour les utiliser comme templates pour fabriquer des sphères creuses de matériaux inorganiques (Ga_2O_3 , GaN, WO_3 , SnO_2 , etc.) [69–74]. Sevilla et Fuertes ont quant à eux utilisé des microsphères carbonées produites par carbonisation hydrothermale de glucose, saccharose et amidon en tant que précurseurs pour la production de nanostructures de carbone graphite qui sont employés comme support électrocatalytique [75, 76].

D'après les recherches de Fuertes [76] et Baccile [77], les carbones hydrothermaux produits à partir de glucose ou de biomasse cellulosique à des températures inférieures à 180°C sont essentiellement constitués d'un réseau furanique polycondensé, tandis que les carbones produits à des températures supérieures possèdent des propriétés polyaromatiques distinctes. Un mécanisme schématique de la formation d'hydrochar est représenté en Figure 25.

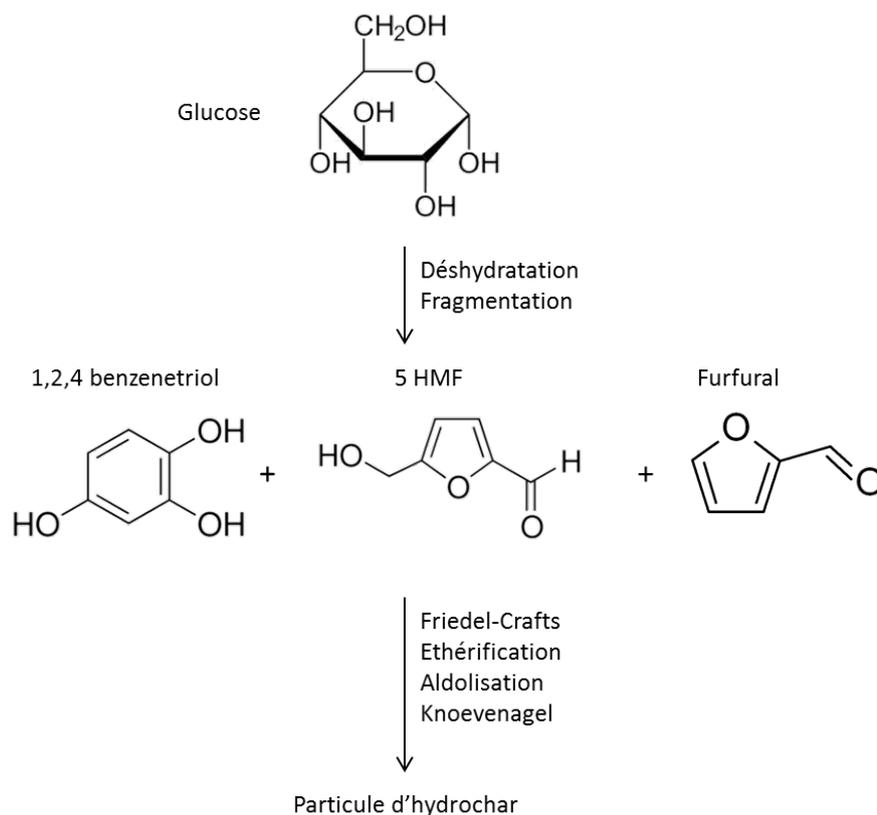


Figure 25: Processus de formation des hydrochars à partir du glucose par carbonisation hydrothermale. Adapté de la réf [5].

Dans un premier temps, la déshydratation du glucose et sa fragmentation aboutissent à la formation de dérivés furaniques et aromatiques. Dans une deuxième étape, différents types de réactions de condensation ont lieu donnant des dérivés polyfuraniques et finalement de l'hydrochar. Les réactions présentes dans cette étape à savoir déshydratation, Friedel-Crafts et aldolisation ont été mises en évidence sur des molécules modèles figurant dans la partie 2.

Titirici et al. ont démontré que, dans ces conditions, tous les hexoses, quelle que soit leur complexité, se dégradent en hydroxyméthylfurfural (HMF), qui se condense finalement en un matériau carboné qui présente des similitudes morphologiques et la même composition chimique et structurale que les hydrochars obtenus à partir de l'hydroxyméthylfurfural pur (Figure 26). En revanche, les dérivés de xylose se déshydratent en furfural, qui réagit à son tour et fournit des structures de carbone très similaires à ceux obtenus à partir du furfural pur, et qui sont cependant différents de ceux produits à partir d'hexoses (par exemple, une teneur plus élevée en carbones aromatiques) [77].

Ces dernières années ont aussi été marquées par la recherche du contrôle de la morphologie des hydrochars. Plusieurs approches ont ainsi été réalisées avec succès :

- par modification des paramètres expérimentaux (température, temps, concentration en monosaccharides) [78–80]
- par ajout de catalyseur (solution d'ammoniaque) [81]

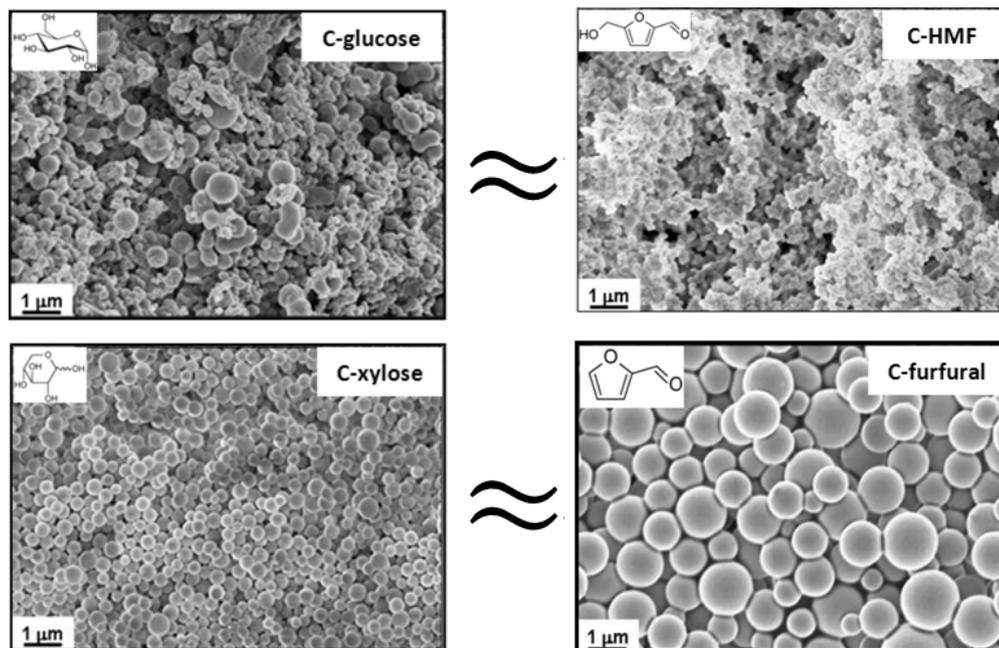


Figure 26: Images MEB des carbones obtenus à partir du glucose, HMF, xylose et furfural [77].

– par activation des hydrochars après leur fabrication [78, 80].

Un grand nombre de travaux a été réalisé sur les monosaccharides aux niveaux morphologiques et mécanistiques. Néanmoins, ces travaux ne référencent quasiment rien quant aux rendements et aux effets des catalyseurs sur la production de ces structures carbonées. De plus, la carbonisation du furfural étant plus lente que les autres produits provenant de la déshydratation ou de la fragmentation du glucose [77], le furfural pourrait être produit en quantité lors de la carbonisation hydrothermale des hémicelluloses.

b) La cellulose

Dans la deuxième moitié du XX^{ème} siècle, sont apparus les travaux portant sur le traitement hydrothermal de la cellulose pour obtenir des hydrocarbures liquides ou des produits chimiques [82–86].

La cellulose étant un produit très abondant de la biomasse, elle est déjà largement utilisée pour la production de papier et d'emballage mais est également une source de sucres C6 et tend à devenir une source majeure de biocarburants de deuxième génération, en particulier le bioéthanol [87]. De plus, un rapport du Département américain de l'Énergie (DoE) a suggéré que la cellulose peut être facilement transformée en lévulinate d'éthyle (Figure 27), qui peut être ajouté à l'essence avec un maximum de 10% en masse sans entraver au bon fonctionnement des moteurs [88]. Le lévulinate d'éthyle peut être produit dans des conditions solvothermales (dans un mélange d'eau acidifiée et d'éthanol).

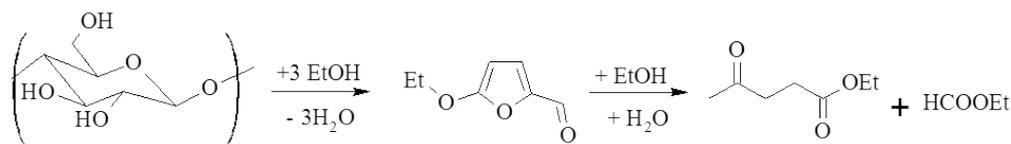


Figure 27: Conversion de la cellulose en lévulinate d'éthyle.

Par ailleurs, la cellulose est le saccharide le plus prometteur pour produire des matières carbonées par carbonisation hydrothermale car, comme mentionné dans le paragraphe précédent, elle est de loin le saccharide le plus abondant et le moins onéreux disponible.

Les groupes de recherche de Fuertes [76] et de Titirici [89] se sont penchés sur l'utilisation de la cellulose comme source de matières carbonées, les images MEB publiées par les deux, semblent montrer des structures plus ou moins bien définies. Lors de traitement thermique à des températures inférieures à 220°C, les échantillons obtenus présentent une morphologie irrégulière similaire à celle de la cellulose vierge (Figure 28). En revanche ceux traités à des températures supérieures à 220°C consistent essentiellement en des agrégats de microsphères d'un diamètre de l'ordre de 2 à 10 microns. La température de carbonisation hydrothermale de la cellulose est de 220°C, et est plus élevée que celle du glucose, du saccharose ou encore de l'amidon (160-170°C) en l'absence de catalyseur [69, 76].

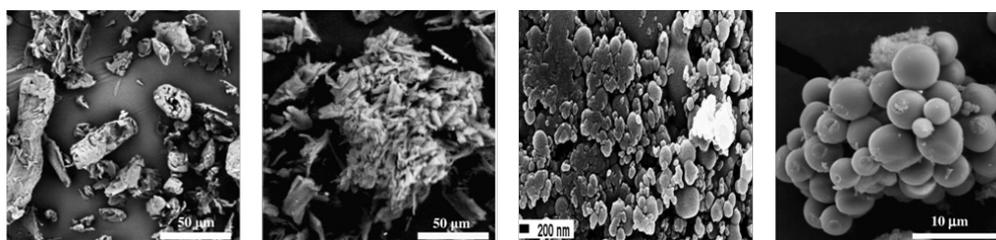


Figure 28: De gauche à droite, images MEB de cellulose pure, cellulose traitée à 210°C pendant 4h, à 240°C pendant 6h et à 250°C pendant 2h [76, 89].

La forte résistance de la cellulose à la décomposition vient du fait que les groupes hydroxyles des résidus glucose présents dans la structure forment un réseau de liaisons hydrogènes, maintenant fermement l'enchaînement polymérique [40, 90].

La cellulose est aussi utilisée tout comme les saccharides pour la production de solvants verts [91], les mêmes que ceux obtenus à partir du glucose (acide lévulinique et ses dérivés) [91], et de tensioactifs biodégradables [92].

Les hémicelluloses sont aussi employées dans la production de solvants verts [91], mais donnent du furfural et de l'alcool furfurylique qui sont utilisés dans la fabrication de polymères [93]. L'autre utilisation est la production de sucres : xylose, arabinose, glucose etc... par hydrolyse acide de la bagasse du sucre de canne [94].

c) La lignine

La lignine, est constituée d'espèces hydroxyaromatiques polymérisées, faiblement réticulées, et présente une forte densité de groupements d'alcool benzylique (Figure 16). Celle-ci peut donc être soit dépolymérisée soit polymérisée. Wang et al. [95] ont recensé les derniers développements réalisés en matière de dépolymérisation et ont comparé les cinq traitements possibles à savoir : la catalyse basique, la catalyse acide, la catalyse par les métaux, les liquides ioniques et les fluides supercritiques. La catalyse par les métaux ressort comme étant la technique la plus prometteuse parmi les cinq. La polymérisation de la lignine est quant à elle réalisée majoritairement par des procédés enzymatiques [96,97], plus récemment des procédés mettant en jeu des ultrasons [98] ont aussi été testés. En revanche, très peu de publications se sont intéressées au comportement de la lignine en conditions hydrothermales.

Smutek et al. [36] suggèrent qu'en conditions acides des alkylations intra- et intermoléculaires de type Friedel-Crafts pourraient avoir lieu et contribuer à une réticulation et un durcissement de la lignine. Dinjus et al. [99] font état du rôle joué par la lignine lors de la carbonisation hydrothermale de biomasses lignocellulosiques. Lors du traitement de biomasses ayant une forte teneur en lignine, seuls les composants solubles ont été convertis et en fin de réaction la structure initiale des biomasses est encore perceptible [30]. Concernant la qualité des microsphères de carbone formées lors d'une carbonisation à 180°C pendant 4h, celle-ci augmente avec la teneur en lignine et diminue avec la teneur en cellulose (Figure 29). Une explication possible serait que la lignine qui entoure les hydrates de carbone dans une plante ralentirait la libération des produits solubles intermédiaires. Cependant les études menées par Dinjus et al. ne confirment ni n'infirmement cette explication. Par ailleurs, en 2012, Pinkowska et al. [100] ont montré que la lignine alkali en conditions sous-critiques soit à des températures quelque peu supérieures à celles de la carbonisation hydrothermale, se dégradait en composés de plus faibles poids moléculaires tels que le catéchol, gaiacol, phénol et crésol.

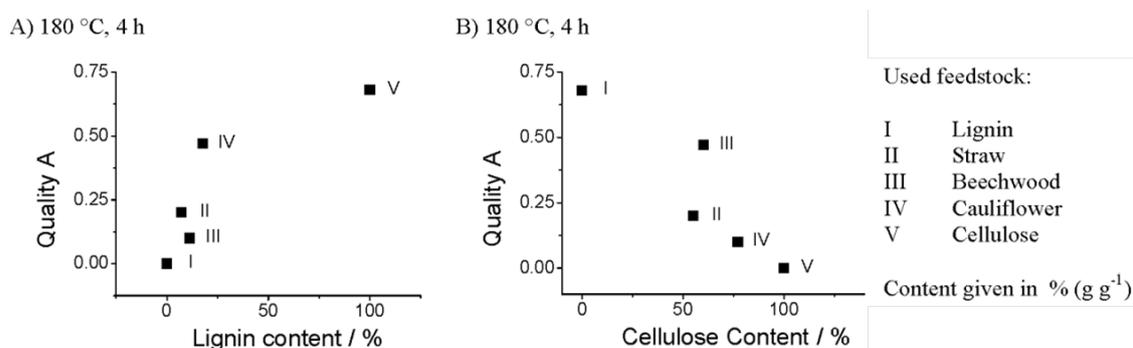


Figure 29: Qualité des microsphères en fonction de la teneur en cellulose ou en lignine à 180°C pendant 4h. [99].

3.3.2. La carbonisation de biomasses lignocellulosiques réelles

a) Les différentes biomasses présentes dans la littérature

Un grand nombre de biomasses a été étudié dans la littérature dont majoritairement les bois tels que le hêtre [99,101] et l'eucalyptus [102–104]. Les autres bois présents sont fonction du pays où les groupes de recherche sont basés par exemple, Hoekman et al.(Nevada) ont travaillé sur le pin Jeffrey (espèce qui pousse dans le sud-ouest de l'Oregon, en Californie, principalement dans la Sierra Nevada) [56]; Hashaikheh et al.(Canada) travaillent quant à eux sur le saule qui est une espèce poussant dans l'hémisphère nord [105]. D'autres types de biomasse sont traités comme le maïs [106,107], l'orge [102], le seigle [108], le riz [109,110], les résidus agricoles [65] et d'autres un peu plus exotiques comme les peaux d'orange [30], le chou-fleur [99], les fibres de noix de coco [104,111], les margines [112–114], et les restes de restaurants [115,116].

Le comportement lors de la carbonisation hydrothermale de différentes matières premières, et en particulier de différents types de biomasse diffèrent considérablement d'une source à l'autre. La vitesse de carbonisation déduite de la valeur calorifique lors de la formation du carbone HTC varie fortement. Le type de la biomasse utilisée a également une grande influence sur la structure du charbon HTC, voir Figure 30 (différentes morphologies, tailles des sphères,...).

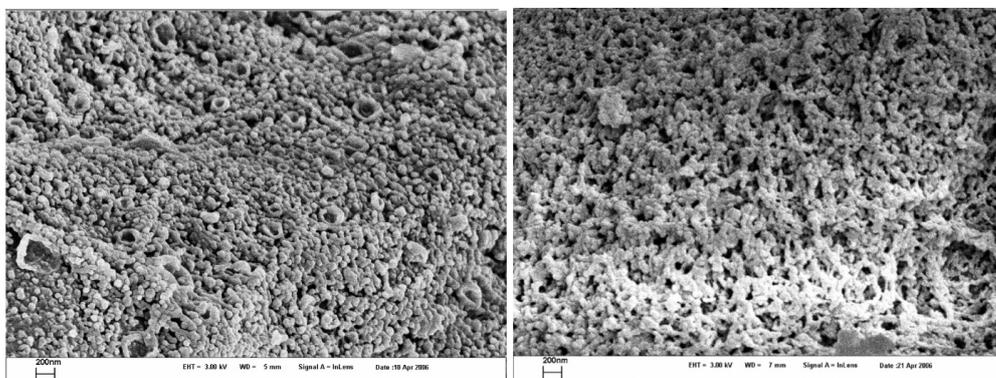


Figure 30: Images MEB de carbones HTC obtenus à partir d'aiguilles de pin (à gauche) et de feuilles de chêne (à droite) [30].

Il y a néanmoins un manque de connaissances pour la production de carbone HTC avec certaines propriétés structurales. Est-il possible de produire un carbone pour remplacer du noir de carbone ou du charbon actif, sa fabrication peut-elle être contrôlée, tout comme sa morphologie ?

Récemment un dernier type de biomasse est de plus en plus étudié : les microalgues [117–120]. Les microalgues (Figure 31) sont parmi les plantes les plus efficaces en termes d'activité photosynthétique. Pendant les phases de croissance, elles peuvent doubler leur

masse en 3-4 h seulement [121]. En outre, la production de microalgues ne nécessite pas d'occuper des terres arables ou de grande qualité, et donc n'entre pas en concurrence avec les cultures vivrières.



Figure 31: Bassins ouverts destinés à la multiplication de microalgues.

Plusieurs variétés poussent très bien dans l'eau salée [122], offrant ainsi un autre biotope sous-utilisé pour la production de la biomasse. De plus, d'importantes quantités de lipides et de matériaux dérivés des lipides peuvent être obtenus à partir de microalgues, dépassant même la moitié de la masse des micro-organismes [122]. Selon un rapport récent [121], une microalgue ayant une teneur en huile de 70%, n'aurait besoin que de 1,1% de la superficie de culture des États-Unis et répondrait à 50% des demandes en carburant pour le transport États-Unien, tandis que pour la plante terrestre la plus proche de la microalgue, l'huile de palme, il faudrait 24% de la zone. Néanmoins quelques problèmes se posent comme la production faible (5000 tonnes/an [123]) consacrée quasi entièrement à la nutrition et la santé; des niveaux significativement plus élevés d'azote que pour les plantes terrestres sont nécessaires pour atteindre des taux de croissance efficaces ce qui augmente le coût de la production [124] et diminue le rendement en CO_2 car la production d'engrais azotés est très énergivore. La carbonisation hydrothermale dans le cas des microalgues est avantageuse car l'algue, contenant énormément d'eau, n'a pas besoin d'être séchée comme c'est le cas dans d'autres techniques (par ex. la torréfaction). Heilmann et al. ont découvert lors de leur étude mécanistique sur la formation d'hydrochar (Figure 32) que les triglycérides ne contribuaient pas à la formation de ce dernier [117]. Au lieu de cela, ils sont hydrolysés en acides gras dans les conditions réactionnelles et ont été principalement adsorbés sur l'hydrochar créé lors de ce processus. Les solides obtenus n'étaient pas isolés mais ont été directement convertis en biodiesel par un procédé de transestérification à haute température.

Le dernier exemple de substrat pour la carbonisation hydrothermale est l'utilisation de crevettes [125]. Leurs coquilles ont été transformées en carbone dopé à l'azote possédant une morphologie à l'échelle nanométrique et une structure accessible de pores interconnectés. Ces carbones possèdent des propriétés qui permettraient leur utilisation pour des applications

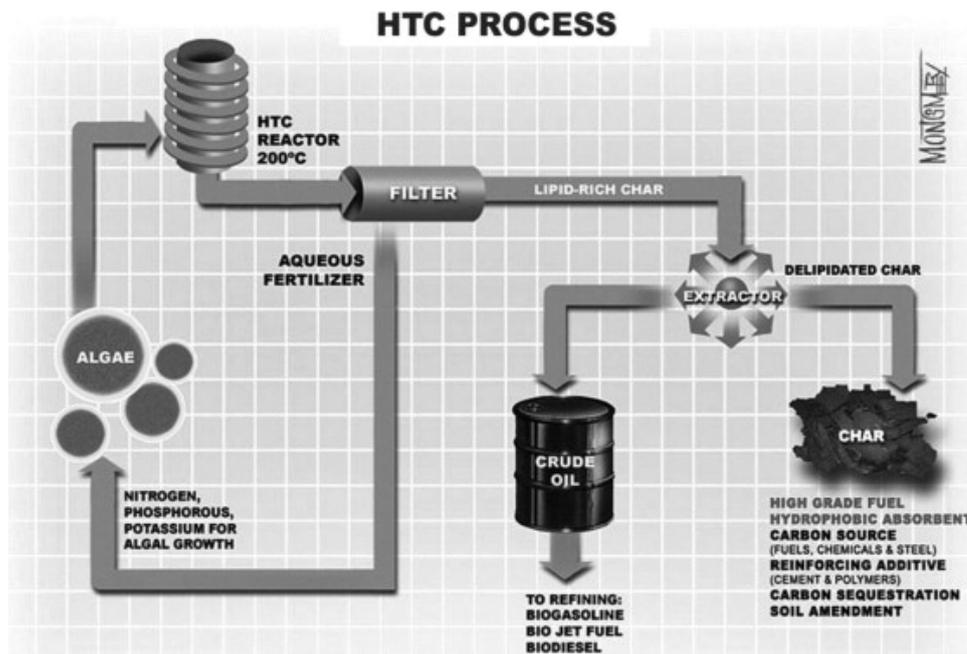


Figure 32: Schéma du procédé HTC des microalgues et produits obtenus [117].

technologiques à venir telles que les biocapteurs, les batteries, les piles à combustible et les supercondensateurs.

b) Les différentes applications

Outre l'intérêt académique de ces processus, plusieurs applications de HTC ont été testées. L'application la plus fréquente de la carbonisation hydrothermale est la synthèse de matériaux poreux. Ces matériaux sont utilisés en catalyse hétérogène [111, 126], purification de l'eau [127, 128], et pour la fabrication d'énergie via des piles [129, 130]. Ils peuvent être aussi chargés de nanoparticules de métaux nobles [69] ou utilisés comme templates pour fabriquer des sphères creuses de matériaux inorganiques (Ga_2O_3 , GaN , WO_3 , SnO_2 , etc.) [72, 74, 131]. D'autres utilisations sont envisageables comme la séparation chimique et le stockage d'énergie (batteries). Ces différents usages sont présentés dans la Figure 33 extraite de la référence [132].

De façon plus précise on rencontre le plus souvent dans la littérature les applications suivantes :

- La préparation de catalyseurs [69, 133–135]. En effet, les carbones à haute surface spécifique sont fréquemment identifiés comme de potentiels supports pour la catalyse hétérogène [26]. Cependant leur fonctionnalisation contrôlée s'avère souvent difficile [136]. A l'inverse, la forte densité d'OH de surface sur les hydrochars (qui permet une post-fonctionnalisation aisée) ainsi que la possibilité d'introduire directement les

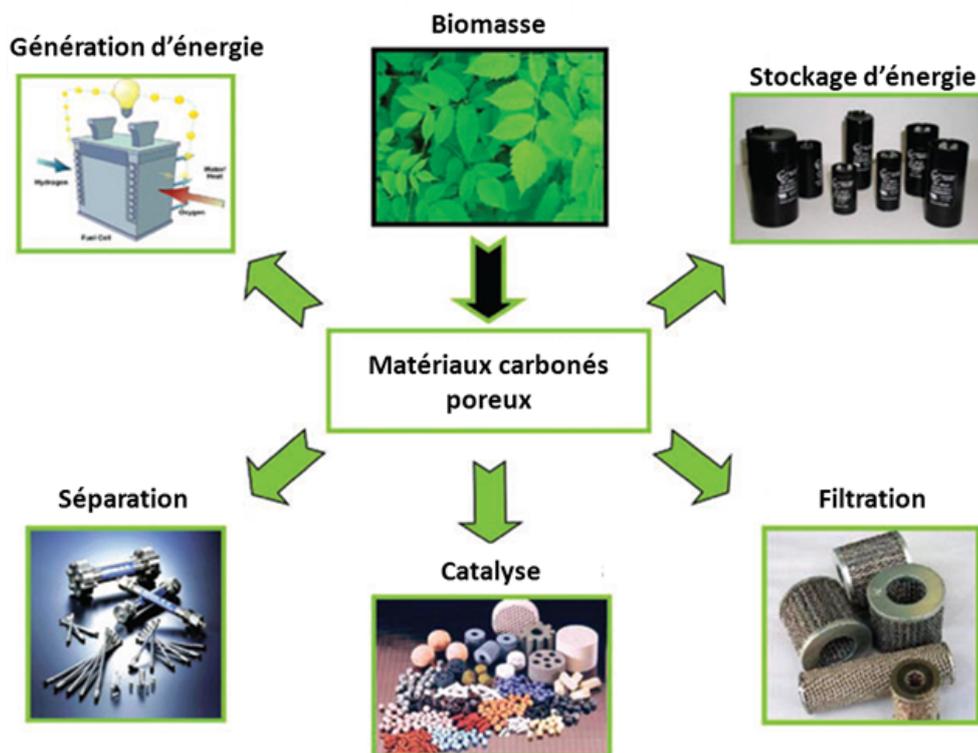


Figure 33: Applications actuelles et potentielles des carbones dérivés de la biomasse [132].

fonctions d'intérêt pour la catalyse lors de la carbonisation hydrothermale elle-même ouvrent de larges possibilités pour l'emploi d'hydrochars en catalyse.

- L'utilisation en tant que support électrocatalytique, Sevilla et Fuertes ont utilisé des microsphères carbonées (HTC du glucose, saccharose et amidon) comme précurseurs pour la production de nanostructures de carbone graphite [75, 76].
- L'utilisation en tant qu'adsorbant, le char produit par HTC a été utilisé pour décontaminer l'eau en cuivre et en cadmium [137] ou en contaminants inorganiques et organiques [138].
- L'amendement des sols [139]. Le charbon obtenu par HTC (Figure 34) peut être mélangé aux terres agricoles, il est alors appelé biochar. Cette technique est appelée amendement naturel puisqu'il permet de catalyser l'action des fertilisants employés pour les cultures, qu'ils soient naturels ou chimiques. Une seule utilisation suffit pour augmenter les rendements pendant des années. L'utilisation du biochar participe à la séquestration du carbone, tout en réduisant la consommation d'engrais et en améliorant les rendements de manière spectaculaire.
- L'amélioration de la biomasse pour la production de combustible solide [141]. Cette amélioration de la biomasse passe par une étape de prétraitement (le Tableau 4 compare les différents prétraitements) qui à l'heure actuelle est réalisée par torréfaction [142].

Tableau 4: Comparaison des procédés thermochimiques : pyrolyse, torréfaction, carbonisation hydrothermale [48, 54, 143-153].

	Pyrolyse	Torréfaction	Carbonisation Hydrothermale
Description du procédé	Élévation progressive de la température d'un composé organique en l'absence d'un apport externe d'oxygène libre [48]		
	pyrolyse lente : 275 à 675°C à des vitesses de 0,1 à 1°C/s pendant 7 à 10min [143]	Traitement thermique en absence d'oxygène entre 200 et 300°C, au moyen d'une montée en température lente (<50°C/min) et d'un temps de séjour de 5min à 2h [48,147]	Traitement thermochimique en voie humide à des températures comprises entre 150 et 250°C sous pression autogène à des temps de séjour compris entre 1h et 72h [54]
	pyrolyse rapide : 575 à 975°C à des vitesses de 10 à 200°C/s pendant 1 à 10sec [143]		
	pyrolyse flash : 775 à 1025°C à des vitesses > 1000°C/s pendant 1sec [143]		
Que produit-on ?	produit solide : coke ou char [48] gaz constitué d'hydrocarbures (CH ₄ , C ₂ H ₄ , ...), CO et CO ₂ huiles condensables (bio-oil) comportant des composés aromatiques	produit solide : bois torréfié [148] espèces volatiles (gaz permanents : CO et CO ₂) espèces condensables (eau, acide acétique et méthanol)	produit solide : hydrochar [54] gaz constitué majoritairement de CO ₂ (+CO, CH ₄ , H ₂ et C _m H _n) phase liquide chargée en inorganiques et organiques
Rendement	biochar : 10 à 35% [144] syngas : 15 à 85% bio-oil : 5 à 75%	biochar : >70% [149] coproduits : <30%	Hydrochar : 50-80% [150,151] gaz : 2-10% liquide : 5-35%
Matières premières	Tous types de biomasse de préférence sèche [48]	Biomasse préalablement séchée [149]	Tous types de biomasse [152]
Polluants	goudrons (pouvant aller jusqu'à 30%) [48]	présence de polluants dans les cendres [147]	-
Cendres	3 à 5% [48]	< 1% [148]	< 1% [54]
Valorisation des produits	-production directe de biocarburants liquides -Énergie (combustion directe, cogénération, gazéification) -Amendement de sol -substitut au bitume ou au mazout [145]	-utilisation directe en co-combustion dans centrale à charbon -pelletisation ou briquetisation pour transports [149]	-production de carbones hydrophiles nanostructurés et de matériaux hybrides conçus sur mesure -utilisation en co-combustion et co-gazéification [152]
Inconvénients	huile acide et corrosive, instable sur la durée, souvent contaminée [146]	faible amélioration de la densité énergétique et pas de réduction des dépôts corrosifs (composants des cendres de la biomasse toujours présents dans bois torréfié) [147]	nécessité de sécher l'hydrochar en vue de gazéification [153]



Figure 34: Biochar [140].

La torréfaction est un traitement thermochimique de la biomasse qui est réalisé dans une gamme de température allant de 200 à 340°C. Ce processus vise à éliminer l'eau et à modifier une partie de la matière organique de la biomasse (en particulier les hémicelluloses) pour casser les fibres. Pendant le processus de torréfaction, les organiques légers sont extraits et la structure de la biomasse est modifiée ce qui conduit à la cassure des fibres. Cette modification engendre un changement significatif des propriétés physiques de la biomasse :

- La biomasse devient friable ce qui facilite et améliore sa mise en forme (broyage) et son compactage (pelletisation, briquetage) éventuels.
- La biomasse devient hydrophobe, ce qui permet un stockage longue durée sans altération de la qualité du produit (pas de dégradation biologique, fermentation . . .)
- La biomasse restante torréfiée possède un contenu énergétique d'environ 30% supérieur par unité de masse et a d'excellentes propriétés de combustion.

Le produit solide torréfié contient du furfural, de l'acide formique, du méthanol, de l'acide lactique, du phénol, . . . La torréfaction permet de diminuer la teneur en oxygène et d'augmenter celle en carbone par rapport à la biomasse de départ comme on peut le voir sur le diagramme de Van Krevelen [53] sur la Figure 35, ceci afin d'obtenir des produits ayant une haute densité énergétique (bien supérieure à celle de la biomasse de départ).

Néanmoins un inconvénient majeur se pose avec la torréfaction, ce processus ne peut traiter que des biomasses sèches, il n'est donc pas possible de traiter des biomasses ayant un fort taux d'humidité. C'est pourquoi la carbonisation hydrothermale pourrait être une alternative possible à la torréfaction, en effet celle-ci s'opérant en présence l'eau, elle n'a pas besoin d'une étape de séchage. Un autre problème se pose avec la torréfaction, les produits présents dans la biomasse qui pourraient être valorisables (par ex. le furfural) sont détruits lors de la torréfaction alors que la carbonisation hydrothermale pourrait probablement permettre de récupérer ces produits dans l'eau utilisée pour réaliser la carbonisation comme le montre les plateformes de conversion de biomasse en produits chimiques [93, 154].

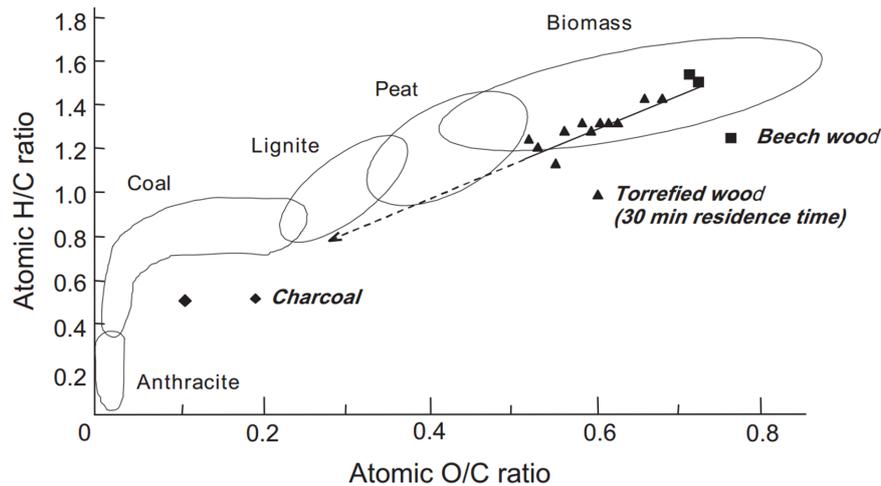


Figure 35: Diagramme de Van Krevelen présentant des biomasses, la biomasse torréfiée ainsi que le charbon [149].

c) Industrialisation

Depuis 2010, la première installation industrielle de carbonisation hydrothermale (HTC) de Karlsruhe (Figure 36) est entrée en fonctionnement [155]. Grâce à ce procédé, la biomasse est transformée en charbon lors d'un processus chimique à l'abri de l'air. Cette centrale a une capacité de 14.400 L et peut traiter 8.400 tonnes de biomasse par an. L'installation de Karlsruhe est composée de trois éléments principaux : une cuve de mixage, un réacteur d'une contenance de plus de 14 mètres cubes et un « outlet buffer tank ». Dans la cuve de mixage de cinq mètres de haut, la biomasse est mélangée et préchauffée à environ 150°C. La réaction chimique a lieu dans le réacteur à environ 220°C et 22 bars de pression. Dans la plus grande cuve, que l'on appelle un « outlet buffer tank », sont entreposés les produits finaux. Cette installation permet de fabriquer deux produits finaux différents :

- le "bluecoal" (temps de chauffage de 12h) est un combustible de haute qualité et neutre en CO₂, sa stabilité et sa haute densité d'énergie permettent de le stocker sans problèmes et de le transporter efficacement.
- le « biochar » (temps de chauffage réduit à 5h), est un produit semblable à de l'humus utilisé pour l'amendement des sols agricoles et pour le stockage de CO₂.



Figure 36: Biocharbon et installation de Karlsruhe [140].

Conclusion

Pour conclure, cette étude bibliographique a montré que la biomasse lignocellulosique est un matériau chimiquement complexe dont la composition diffère suivant les espèces mais aussi au sein d'une même espèce. La biomasse est constituée de divers polymères : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine qui seront étudiés dans un premier temps afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels se produisant lors du procédé de carbonisation hydrothermale.

La carbonisation hydrothermale présente plusieurs avantages :

- Elle permet de produire du charbon à partir de biomasse en valorisant des déchets végétaux et sans émettre de CO₂ : le CO₂ dégagé au cours de la combustion du charbon produit à partir de biomasse ne fait que relarguer le carbone qui avait été auparavant stocké par les végétaux pendant leur croissance.
- Elle permet le traitement d'une biomasse végétale variée (bois, feuillage, boues d'épuration...), et humide.
- Elle fait usage de l'ensemble du carbone présent dans la biomasse.
- Les produits obtenus sont variés selon la durée du processus : matériaux carbonés, solvants, produits pétroliers, humus (utile pour la régénération des sols dégradés).
- Elle libère la totalité de l'énergie chimique contenue dans la biomasse, se révélant ainsi plus efficace que les autres procédés dans lesquels les restes fermentés contiennent encore la moitié de leur énergie : le bioéthanol permet de transformer seulement 10% de la canne à sucre, le biogaz utilise au maximum la moitié du carbone, et la carbonisation à froid atteint presque 100%.
- Grâce à son caractère exothermique, le bilan énergétique de la réaction est très bon.
- Enfin, le biocharbon pourrait être utilisé comme carburant ou réservoir de CO₂.

La carbonisation hydrothermale apparaît comme étant une alternative possible à la torréfaction, mais aussi comme une source possible d'énergie, de matériaux carbonés, de solvants,...

Chapitre 1

Protocole d'analyses et exploitation des résultats

Ce chapitre présente la démarche expérimentale mise en œuvre au cours de cette étude afin de mieux évaluer l'influence de la variation de compositions des biomasses sur les différentes caractérisations. Un panorama des différentes expériences réalisées et des techniques de caractérisation utilisées sera détaillé dans ce chapitre.

1.1 Présentation du système et des paramètres étudiés

1.1.1 Les biomasses modèles et réelles

Les biomasses modèles et réelles étudiées au cours de cette thèse ainsi que leurs caractéristiques (provenance (entreprise ou ville (département)) et état physique) sont présentées dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1: Biomasses modèles et réelles – provenance – Fraction-Formes.

		Biomasse	Provenance	Fraction - Formes
Modèles		glucose	Sigma Aldrich	Poudre
		xylose	Sigma Aldrich	Poudre
		cellulose	Sigma Aldrich	Poudre
		xylane du hêtre	Sigma Aldrich	Poudre
		lignine alkali	Sigma Aldrich	Poudre
Réelles	Feuillus	hêtre chêne saule peuplier eucalyptus châtaignier robinier olivier olivier	Coopérative UCFF (03) Naudet (89) Châteauneuf du Pape (84) FCBA (26) FCBA Dalkia (21) Ménerbes (84) Ménerbes (84)	PF - copeaux écorce - copeaux TTCR - copeaux PF - copeaux PE - copeaux RM - copeaux TTCR - copeaux branches - rondins feuilles
	Résineux	épicéa pin maritime Douglas	Coforêt (74) UCFF (18) Coforêt (69)	PE - copeaux écorce - copeaux PF - copeaux
	Plantes agricoles	panic érigé sorgho triticale vesce luzerne paille de riz	GIE (81) GIE GIE (81) Ménerbes (84) Centre français du Riz (13)	paillis paillis paillis paillis paille
	Autres	broyat divers bois fin de vie broyat palette cerisier vigne	UCFF (31) UCFF (18) Ménerbes (84) Beaumes de Venise (84)	copeaux copeaux branches - rondins sarments

1.1.2 Le système

L'ensemble des expériences décrites ici a été réalisé dans des bombes de minéralisation de la marque Paar, de capacité 45mL, couramment appelée autoclave. Ces bombes sont constituées de deux parties : une partie interne, amovible et inerte en PTFE (polytétrafluoroéthylène) dans laquelle les réactifs sont introduits, et une partie externe en acier inoxydable permettant de maintenir étanche le système pendant toute la durée de l'expérience.

Environ-exactement 3g de biomasse (appelé solide dans les paramètres) et un volume de solution (eau / solution alcaline / solution acide) correspondant en général à un rapport liquide/solide de 10 sont introduits dans la partie interne de la bombe en PTFE. Il est à noter que les biomasses réelles subissent un pré-tri, en effet les copeaux dont la taille était supérieure au diamètre de l'autoclave (23mm) n'ont pas été utilisés. Le système (bombe de minéralisation avec réactifs) est ensuite placé en étuve à des températures comprises entre 150°C et 220°C pendant un temps $t + 30$ min, ces 30 minutes sont considérées équivalentes à la montée en température de l'étuve et du contenu de l'autoclave.

Les différents paramètres étudiés au cours de cette étude sont regroupés dans le Tableau 1.2. Les expériences effectuées à des températures supérieures à 220°C ont été réalisées sur le réacteur POSCEA 2 du CEA de Marcoule et seront décrites dans le Chapitre 5.

Tableau 1.2: Variation des paramètres.

Liquide/Solide (L/S)	1 à 30
Temps	2h à 96h
Température	150°C à 400°C
Pression	10bars à 230bars
Catalyseur	Aucun, sels ou acides
Nature de la biomasse	Diverses

Après refroidissement à température ambiante, le système est ouvert. La phase liquide est séparée de la phase solide par filtration Büchner. L'hydrochar est ensuite rincé à l'eau avant d'être séché à l'étuve à 80°C pendant plusieurs jours, pesé et replacé en étuve à 60°C afin d'éviter qu'il ne se réhydrate et de permettre de le considérer comme sec lors des analyses élémentaires (la probable présence d'eau interstitielle a été négligée).

Les protocoles expérimentaux pour les différentes biomasses testées sont présentées en Annexe A.

1.2 Les techniques de caractérisation

Les différentes techniques mises en œuvre pour caractériser les produits de conversion hydrothermale des biomasses modèles et lignocellulosiques sont présentées dans le Tableau 1.3. Leurs principes et leurs intérêts dans le cadre de cette étude seront explicités dans cette partie.

Tableau 1.3: Caractérisation des produits de conversion hydrothermale.

	Phase liquide	Hydrochar	Phase gaz
Bilan Carbone	-COT	Analyse Carbone	<i>NON ANALYSEE</i>
Bilans élémentaires (minéraux)	-ICP-OES	-Analyses élémentaires -Taux de cendres -ICP-OES sur cendres et hydrochar minéralisés dans HNO ₃ -EDX sur cendres	
Structures chimiques (molécules)	-pH -GC-MS	-Teneurs en sucres -RMN ¹³ C -IR	
Morphologie avant et après HTC		-MEB	

1.2.1 Analyses sur la phase liquide

a) pH

La mesure du potentiel hydrogène (ou pH) consiste à évaluer de façon quantitative l'activité chimique des protons en solution. Ces mesures ont été réalisées au moyen d'un pH-mètre Metrohm, modèle 781 équipé d'une microélectrode en verre avec KCl 3M comme électrolyte.

b) Carbone Organique Total

L'analyse du carbone total permet de déterminer la quantité d'organique contenu dans un échantillon liquide. Cette méthode présente différentes étapes. Dans un premier temps, le carbone organique présent en solution est oxydé à 680°C sous air. Cette réaction est catalysée par du platine. Puis, la teneur en CO₂ produit est mesurée par un détecteur infrarouge non-dispersif (NRID). Après soustraction du bruit de fond, l'aire du pic du CO₂ (2445cm⁻¹) étant proportionnelle à la concentration, cette dernière (en mg/L) est déterminée à l'aide d'une courbe d'étalonnage. Dans notre cas, l'analyse est effectuée sur un COT mètre Shimadzu TOC-VWS. Notons que tous les échantillons (solution prélevée avant extraction à l'éther) sont dilués 1000 fois et que les résultats sont obtenus en g/L.

c) Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)

La chromatographie en phase gazeuse [156] est une méthode de séparation des constituants d'un mélange dont le principe général est fondé sur une succession d'équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscibles :

- la phase stationnaire qui est emprisonnée dans une colonne, ou fixée sur un support
- et la phase mobile qui se déplace au contact de la première.

L'entraînement, à des vitesses différentes, des composés présents par la phase mobile conduit à leur séparation.

L'échantillon liquide est injecté dans l'instrument et est instantanément vaporisé avant d'être transféré dans la colonne par un gaz dit porteur (Hélium). Les différents composants (analytes) sont séparés à l'intérieur de la colonne. En sortie de cette dernière, l'intégralité des analytes entrent dans la chambre d'ionisation. Les ions ainsi formés sont ensuite accélérés et focalisés par une électrode chargée positivement vers l'analyseur : le quadripôle. L'étude des trajectoires suivies, dans une enceinte où règne le vide, permet de déterminer le rapport masse sur charge (m/z) de l'ion. Seuls les ions présentant une trajectoire stable seront en mesure de traverser le quadripôle et d'arriver au détecteur, les autres étant éjectés. Le détecteur recueille alors les ions séparés par l'analyseur en fonction de leur rapport m/z . Puis un micro-ordinateur traite les données et fournit un spectre de masse.

L'analyse des phases liquides a été effectuée sur une chromatographie gaz de marque Shimadzu GC 2010 couplée au spectromètre de masse Shimadzu MS QP 2010 S. La colonne utilisée est une SLB 5MS de longueur 30m, d'épaisseur 0,25 μ m et de diamètre 0,25mm. L'analyse est réalisée en mode d'injection split, sous un débit d'hélium de 64kPA, avec un premier palier d'une minute à 40°C puis une montée en température jusqu'à 250°C à 18°C/min et le maintien à cette température pendant une minute.

Les solutions obtenues étant majoritairement composées d'eau, une étape préliminaire d'extraction est nécessaire avant d'analyser la solution en GC. 10mL des solutions liquides obtenues sont extraites par 10mL d'éther où un faible pourcentage de toluène a été préalablement placé. Afin de déterminer la quantité de molécules présentes en solution, la méthode de l'étalonnage interne a été utilisée. Celle-ci basée sur la comparaison entre l'aire des pics des produits à quantifier et celle d'un composé de référence (l'étalon interne, dans notre cas, le toluène). Ce dernier est introduit à une concentration connue dans les échantillons. Une solution de référence pour chaque composé a été préparée afin de déterminer les coefficients de réponse (pic toluène de référence/ pic composé de référence) des composés.

Les trois composés majoritairement présents dans nos solutions sont :

- le furfural, de masse molaire 96g/mol et avec un temps de rétention de 4,2min dans nos conditions expérimentales. Son coefficient de réponse par rapport au toluène est de 1,55.

- l'acide lévulinique, de masse molaire 116g/mol et dont le pic sort après 6,6min. Son coefficient de réponse par rapport au toluène est de 2,26.
- le 5-Hydroxyméthylfurfural, de masse molaire 126g/mol et dont le pic sort après 8,3min. Son coefficient de réponse par rapport au toluène est de 1,58.

La quantité molaire de composés présents en solution a été calculée suivant la formule :

$$n(\text{composé}) = \frac{n(\text{toluène échantillon}) * \text{pic furfural à } t * \text{coefficient réponse composé}}{\text{pic toluène à } t}$$

Néanmoins, il faut être bien conscient que cette procédure d'extraction n'extrait évidemment pas la totalité des produits chimiques solubles dans l'eau. Ceci explique de possibles disparités entre les résultats COT et GC-MS.

d) Spectrométrie par torche à plasma ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy)

Le spectromètre par torche à plasma permet de déterminer quantitativement la concentration d'éléments à l'état de traces dans une solution liquide. La méthode est basée sur la spectroscopie d'émission des atomes dont le principe repose sur le rayonnement des éléments excités à des longueurs d'onde caractéristiques [157, 158].

Dans le cas de l'appareil utilisé dans cette étude, un spectromètre ACROS ICP-OES, l'échantillon est injecté sous forme d'aérosol dans un plasma d'argon ($6000 < T < 10\ 000\text{K}$), engendrant l'ionisation ou l'atomisation des éléments le constituant. Les radiations des ions/atomes sont récupérées à l'aide d'un système optique et leurs intensités sont mesurées par un détecteur semi-conducteur (dispositif à transfert de charge). L'intensité étant proportionnelle à la concentration, la détermination quantitative des éléments se fait par calibration à l'aide de solutions étalons. Cet étalonnage est réalisé avant chaque analyse. Les solutions étalons de 0, 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 15, 20mg/L sont préparées par dilution de solution standards de concentration en élément de 1000g/L dans une solution de HNO₃ 2% molaire.

Les raies des éléments majoritaires utilisées sont données dans le Tableau 1.4.

Tableau 1.4: Raies d'émission utilisées pour les éléments majoritaires.

Eléments	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg
Raie (nm)	308,2	230,4	317,9	240,4	766,4	280,2
Raie (nm)	309,2	233,5		259,9	769,8	
Eléments	Mn	Na	P	S	Si	Sr
Raie (nm)	257,6	589,5	177,4	180,7	212,4	216,5
Raie (nm)	259,3	818,3	178,2	182,0	221,6	

Nos solutions étant chargées en organiques, nous avons procédé à une étape de minéralisation des échantillons avant leur dilution dans une solution de HNO₃ 2% molaire.

Dans un premier temps, 10mL de HNO₃ 16M sont placés dans une bombe hydrothermale au contact de quelques centaines de milligrammes de bois/hydrochar ou quelques millilitres de solution et sont chauffés pendant la nuit à 60°C. Après refroidissement de la solution, 2mL de H₂O₂ 30% sont ajoutés et la solution est chauffée dans un ballon jusqu'à évaporation totale. Le solide restant est repris dans 10mL de HNO₃ 2% molaire.

1.2.2 Analyses du solide

a) Rendement en solide

Le rendement en solide a été calculé en considérant les biomasses de départ et finales, sèches. La masse pesée initialement a été corrigée par la siccité de la biomasse, dans le cas du hêtre 92,12% (masse pesée x siccité), et comme expliqué précédemment l'hydrochar final est considéré comme sec après plusieurs jours à l'étuve.

b) Analyses élémentaires C, O et H

i. Carbone

L'analyse de la composition en carbone d'un composé a été réalisée avec un analyseur de carbone total de marque LECO, modèle CS-230. L'échantillon est chauffé à haute température sous flux d'oxygène pour former du CO₂. Ce dernier est acheminé vers un détecteur infrarouge puis un système informatisé calcule la concentration en carbone total. Afin d'améliorer l'oxydation du matériau, celui-ci est mélangé à du Lecocel II qui est un mélange de Tungstène et d'étain, diminuant ainsi sa température de fusion.

i.i. Oxygène

L'analyse de la composition en oxygène d'un composé a été réalisée avec un analyseur Azote/Oxygène/Hydrogène de marque LECO, modèle TCH600. Le principe de fonctionnement de cet appareil est basé sur la fusion d'un échantillon dans un creuset en graphite de grande pureté à une température de 2500°C sous un gaz inerte : l'hélium. Au cours de l'expérience un échantillon est porté à très haute température, permettant ainsi une réaction avec le carbone du creuset. Il y a alors dégagement de gaz tels que le CO et le CO₂ qui deviennent alors mesurables et quantifiables. Ces gaz sont acheminés vers un détecteur infrarouge composé de trois cellules de détection. Ces cellules de mesure fournissent des signaux électriques proportionnels aux concentrations en CO et de CO₂. Ces signaux sont ensuite traités par un calculateur qui prend en compte tous les paramètres d'exploitation tels que la masse de l'échantillon et la mesure du blanc. On obtient ainsi les teneurs en oxygène données en ppm (partie par million).

Par ailleurs, la teneur en oxygène est très souvent calculée théoriquement. Dans la suite du manuscrit, elle sera exprimée théoriquement et expérimentalement (quand les analyses auront pu être réalisées). La valeur théorique de la teneur en oxygène a été calculée suivant la formule :

$$\text{Teneur en O} = 100 - \text{Teneur en C} - \text{Teneur en H} - \text{Taux de cendres}$$

La teneur en azote, qui est d'habitude aussi soustraite, a été négligée.

Les valeurs théoriques en oxygène seront écrites en bleu dans les tableaux et représentées par des traits discontinus ou des barres avec des croix sur les graphiques.

i.i.i. Hydrogène

L'analyse de la composition en hydrogène d'un composé a été réalisée par le laboratoire de mesures physiques de l'Institut des Biomolécules Max Mousseron (IBMM, Montpellier) avec un analyseur Flash EA 1112 (ThermoFinnigan 2003). Le principe de fonctionnement de cet appareil est basé sur la combustion d'un échantillon, dans un creuset en étain à une température comprise entre 900°C et 1000°C dans un environnement d'oxygène pur. La réaction de l'oxygène avec la capsule d'étain à une température élevée génère une réaction exothermique qui élève la température à 1800°C pendant quelques secondes. A cette température, les substances organiques et inorganiques sont converties en gaz élémentaires (l'hydrogène est converti en H₂O), qui après nouvelle réduction, sont séparés dans une colonne chromatographique et finalement détectés par un détecteur à conductivité thermique (TCD).

c) Taux de cendres

Le taux de cendres est basé sur l'élimination des matières organiques d'un matériau par calcination, dans notre étude à une température de 550°C, selon la norme XP CEN/TS 14775 pour les biocarburants solides. Il s'effectue normalement en utilisant des creusets en platine, porcelaine ou silice, dans notre cas, nous avons réalisé ces tests dans des creusets en alumine. De plus, la mesure du taux de cendres nécessitant au minimum 1g de matériau, nous n'avons été en mesure de ne réaliser qu'un seul test par échantillon, puisque nous ne récupérons typiquement que 1,7g de produit final (qui subit une batterie de tests pour la plupart destructifs). Exprimé en %, il correspond au rapport de la masse du résidu obtenu après calcination à la masse initiale de l'échantillon à 0,1mg près.

d) Composition chimique : Teneurs en sucres

L'analyse de la composition chimique des différentes biomasses a été réalisée par FCBA Grenoble.

Pour les biomasses du Chapitre 4 (le hêtre n'étant pas concerné par cette étape), les échantillons de bois étant de différentes formes (rondins, tiges, copeaux, etc), la première étape a été la réduction de leur taille à moins de 5cm. Les copeaux de bois sont ensuite broyés pour produire des particules de taille inférieure à 40mesh (0,425mm) afin de réaliser les analyses chimiques. Aucun tamisage n'est effectué afin d'éviter la ségrégation des différentes fractions de la biomasse selon les conclusions de Jacob et al [159].

Avant l'analyse de la lignine et des polysaccharides, les échantillons sont extraits en utilisant une séquence acétone / eau, avec un extracteur automatique à haute pression ASE 300 (Accelerated Solvent Extractor) de Dionex (USA). Les extractions sont effectuées à plus de 100bars (1500psi). Le cycle d'extraction à l'eau comprend un temps de chauffe de 6min, suivi de deux extractions de 10min en mode statique à 110°C. Le cycle d'extraction à l'acétone est lui composé d'un temps de chauffe de 5min, suivi de deux extractions de 10min en mode statique à 95°C.

La teneur en lignine est mesurée par la méthode Klason (norme TAPPI T222 om-88 et TAPPI T250), modifiée par Schwanninger et Hinterstoisser [160]. Dans cette méthode, la biomasse subit une double hydrolyse et la teneur résiduelle est mesurée par gravimétrie. Dans le cas des biomasses non-traitées, ces résidus sont considérés comme étant de la lignine. Pour les biomasses traitées par HTC, les teneurs en sucres des hydrochars obtenus par HTC du glucose, xylose, xylane, cellulose et hêtre dans l'eau après 24h à 180°C sont présentées sur la Figure 1.1. Comme le montre cette Figure, la carbonisation (y compris des polysaccharides) mène à la formation de résidus insolubles par cette méthode qui ne peuvent plus être attribués à la lignine. Pour cette raison, lors de la caractérisation des échantillons traités par HTC, cette fraction a été appelée "Insolubles".

Les teneurs en cellulose et en hémicellulose sont déterminées par l'analyse en chromatographie liquide ionique des monosaccharides après une double hydrolyse acide selon la norme TAPPI T249 om-85. L'analyse des monosaccharides est effectuée après l'hydrolyse acide en deux étapes du bois et des pâtes, selon Davis et al. [161] et la méthode fournie par la norme ASTM E1758 - 01 (2007). La quantification des monosaccharides neutres est obtenue en utilisant un système de chromatographie ionique DIONEX HPAE-PAD équipé d'un détecteur ampérométrique pulsé. De l'analyse des monosaccharides (arabinose, galactose, mannose, xylose et glucose), les polyoses correspondants (arabinane, galactane, mannane, xylane et glucane) sont calculés, selon la procédure décrite par Genco et al. [162].

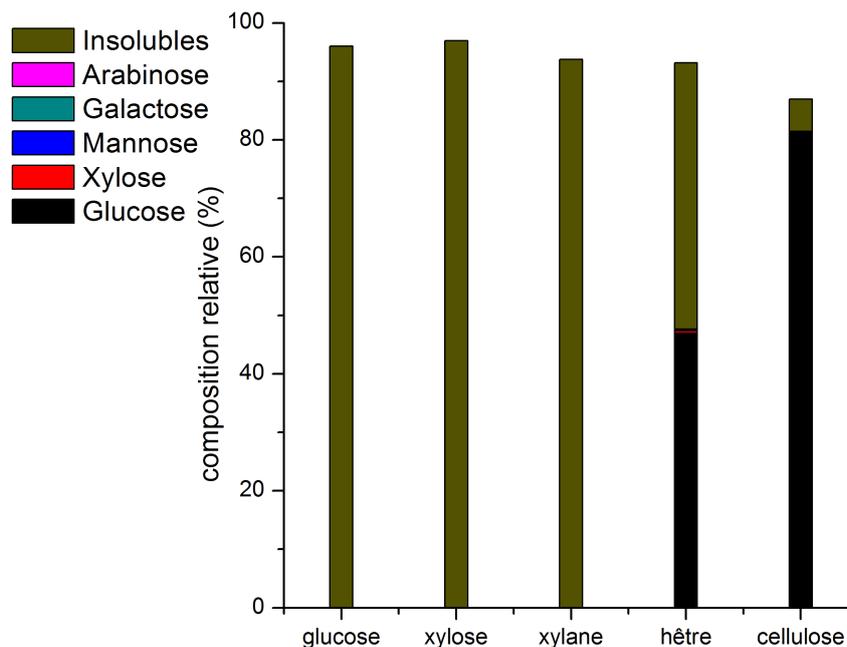


Figure 1.1: Composition chimique des hydrochars obtenus par HTC du glucose, xylose, xylane, cellulose et hêtre dans l'eau après 24h à 180°C.

e) Microscopie électronique à balayage associée à la microanalyse chimique (MEB-EDX)

La microscopie électronique (ME) est une méthode d'observation qui utilise un faisceau d'électrons de haute énergie. Le principe de cet appareil repose sur l'interaction électron-matière. Celle-ci est à l'origine de divers rayonnements caractéristiques de l'échantillon. Un faisceau d'électrons est formé dans une source d'électrons (ici une pointe de tungstène) et est accéléré grâce à un potentiel électrique. Le faisceau est ensuite focalisé et orienté à l'aide de déflecteurs sur l'échantillon à analyser. Lors de la rencontre du faisceau incident avec la surface de l'échantillon, deux sortes d'électrons sont émises : les électrons rétrodiffusés ou primaires, de haute énergie et les électrons secondaires, de basse énergie. Ce sont ces derniers qui sont collectés par un scintillateur pour acquérir l'image : plus le nombre d'électrons secondaires réémis par point est important, plus ce point paraîtra blanc à l'écran. Le balayage du faisceau image est synchronisé avec celui de l'échantillon, ce qui permet d'observer l'échantillon en temps réel [163].

Le principe de l'EDX (Energy Dispersive X-ray) est le même que celui du MEB : le faisceau de l'électron à la surface de l'échantillon produit une émission d'électrons, dont les énergies sont caractéristiques des éléments constituant le matériau analysé. Le détecteur, un monocristal polarisé de silicium dopé au lithium, permet de mesurer l'énergie des électrons émis et ainsi de connaître les éléments présents dans la zone étudiée ainsi que leur quantité. Le domaine d'analyse des éléments commence à partir du bore.

L'analyse MEB des hydrochars obtenus a été effectuée par le Laboratoire d'Etude de la Matière en Mode Environnemental à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule. L'appareil

utilisé est un MEB QUANTA FEG 200 ESEM. L'analyse au MEB des poudres obtenues à partir des biomasses modèles ou des hydrochars de biomasses lignocellulosiques a été réalisée en déposant quelques milligrammes sur un support à base d'aluminium recouvert d'une fine couche de ruban graphite adhésif. Certains hydrochars de biomasse ont été inclus dans une résine à base de silice puis poncés avec des papiers abrasifs de différents grains et de poudre de diamant permettant d'obtenir la surface la plus plane possible. L'échantillon est finalement métallisé avec une couche de carbone graphite de quelques Angströms. En ce qui concerne l'analyse EDX, elle a été réalisée sur les cendres d'hydrochars qui étaient posés sur du ruban graphite.

f) Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge repose sur les interactions entre la matière et la lumière. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Lorsque la longueur d'onde générée par le faisceau IR est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise est enregistrée. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend aussi de la géométrie de la molécule, en particulier de sa symétrie (groupements peu polaires, C=C, S-S). Cette spectroscopie permet d'identifier les fonctions chimiques présentes par la détection de vibrations caractéristiques. En FT-IR, la position des bandes de vibration dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Donc, un matériau de composition chimique et de structure donnée va générer un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques de la nature des liaisons chimiques, de leur proportion et de leur orientation [164].

Les spectres d'adsorption infrarouge ont été acquis avec l'appareil FT-IR Spectrum-100 de la marque Perkin-Elmer qui est équipé d'un ATR universel (Attenuated total reflectance). Les spectres ont été réalisés avec une accumulation de 16 scans sur un intervalle allant de 400 à 4000cm^{-1} avec une résolution de balayage de 4cm^{-1} . La ligne de base des spectres obtenus a été systématiquement corrigée à partir du logiciel d'analyse Spectrum.

g) Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une méthode spectroscopique basée sur l'évolution du moment magnétique des noyaux placés dans un champ magnétique. Cette technique expérimentale permet d'obtenir des informations concernant l'environnement local du noyau étudié [165].

Dans le cas de l'étude des solides par RMN, l'anisotropie de déplacement chimique, l'existence d'interactions dipolaires ou quadripolaires (spin $> 1/2$) conduisent à

l'élargissement des signaux par rapport à ceux observés pour un liquide. Différentes méthodes spécifiques ont été développées afin de masquer les effets de ces interactions. La technique utilisée dans ce travail est la rotation à l'Angle Magique (MAS). Cette technique consiste à faire tourner l'échantillon sur lui-même suivant un axe faisant un angle de $54^{\circ}44'$ ("angle magique") avec la direction du champ magnétique externe B_0 afin de minimiser l'anisotropie de déplacement chimique et les effets des couplages dipolaires.

Les analyses ont été réalisées par le Laboratoire d'Etude de la Matière en Mode Environnemental à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule, avec un spectromètre Bruker AVANCE III 400. La fréquence de résonance correspondante du ^{13}C est de 100,6 MHz.

1.3 Evaluation des incertitudes liées au protocole expérimental

Comme expliqué dans l'introduction et l'état de l'art, les expériences ont été réalisées à partir de biomasses qui sont des produits naturels soumis à une très forte variabilité ce qui entraîne très souvent des problèmes d'échantillonnage. De plus, un très grand nombre d'expériences ayant été réalisées, les répéter plusieurs fois aurait été très difficile voire impossible, c'est pourquoi il a été décidé dans un premier temps d'identifier les sources possibles d'incertitudes puis dans un second temps de les mesurer sur deux cas modèles.

L'identification des sources d'incertitudes est présentée dans la Figure 1.2.

Les différentes sources d'incertitudes identifiées à partir du bloc diagramme sont explicitées dans le Tableau 1.5. Ce bloc montre qu'une part non négligeable des incertitudes associées aux résultats résulte de paramètres non "maîtrisables" et difficilement quantifiables. Il s'agit notamment de la variabilité de la biomasse et des incertitudes liées à l'opérateur (pesées, prélèvements...).

Ainsi afin d'évaluer de façon approximative l'influence de ces différents paramètres un test de répétabilité a été réalisé sur deux expériences types. Ces expériences ont été réalisées 10 fois dans 5 autoclaves différents avec 3g de glucose ou 3g de hêtre qui ont été mis en contact avec 30mL d'eau à 180°C pendant 8h.

Pour chacune des expériences, l'écart-type global devrait être calculé en faisant la racine du carré de l'incertitude de l'appareil additionné au carré de l'incertitude de répétabilité. Or, l'incertitude de répétabilité est tellement supérieure à celle de l'incertitude de l'appareil que dans notre cas, l'incertitude de l'appareil a été négligée.

Nous utiliserons donc l'écart-type d'une variable discrète composée de n observations comme étant la racine carrée positive des variances. Sa formule est donnée ci-dessous :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}$$

où σ est l'écart-type, x_i est une valeur incluse dans l'ensemble de données et μ est la moyenne.

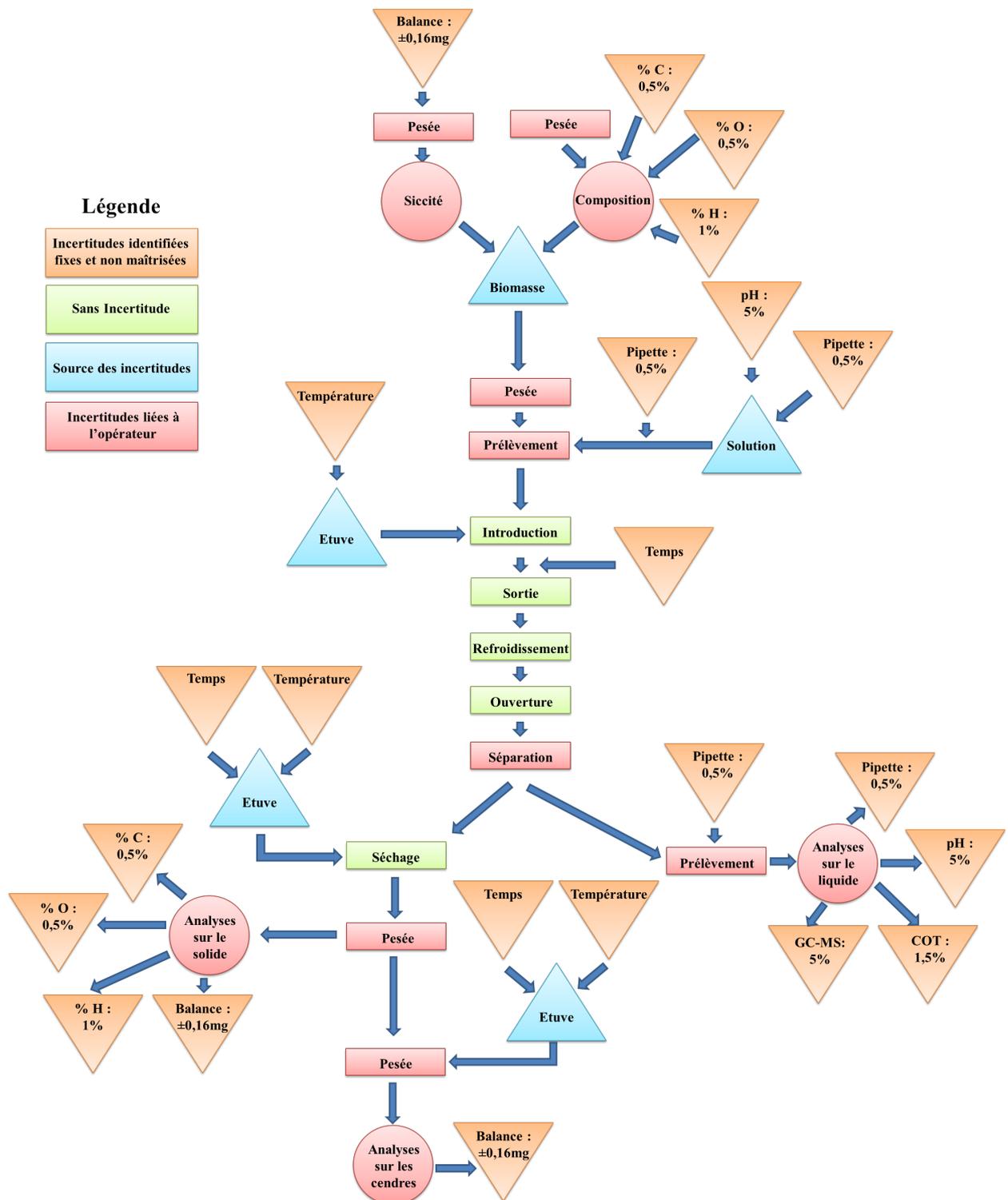


Figure 1.2: Bloc diagramme d'une expérience de carbonisation hydrothermale avec identification des sources d'incertitudes (rouge).

Tableau 1.5: Les différentes sources d'incertitudes identifiées et les caractérisations liées.

Type d'incertitude	Source d'incertitude	Unité	Caractérisations	Unité
Pesées	Pesée biomasse humide	[g]	Siccité	[%]
	Pesée biomasse sèche	[g]		
	Pesée biomasse avant taux de cendres	[g]	Taux de cendres	[%]
	Pesée biomasse après taux de cendres	[g]		
Composition	Teneur en carbone de la biomasse	[%]	Teneur en carbone	[%]
	Teneur en oxygène de la biomasse	[%]	Teneur en oxygène	[%]
	Teneur en hydrogène de la biomasse	[%]	Teneur en hydrogène	[%]
Prélèvement	Prélèvement pipette pour préparation solution (acide/base)	[mL]		
Analyse	pH de l'eau distillée			
Prélèvement	Prélèvement pipette eau/acide/base avant HTC	[mL]		
Pesées	Pesée biomasse avant HTC	[g]	Rendement	[%]
	Pesée hydrochar sec	[g]		
Composition	Teneur en carbone de l'hydrochar	[%]	Teneur en carbone	[%]
	Teneur en oxygène de l'hydrochar	[%]	Teneur en oxygène	[%]
	Teneur en hydrogène de l'hydrochar	[%]	Teneur en hydrogène	[%]
Pesées	Pesée hydrochar avant taux de cendres	[g]	Taux de cendres	[%]
	Pesée hydrochar après taux de cendres	[g]		
Prélèvement	Prélèvement pipette solution HTC	[μ L] ou [mL]		
	pH solution HTC		pH	
Analyse	Mesure Carbone Organique Total	[g/L]	COT	[g/L]
	Mesures GC-MS		Quantité de molécules	[mg/g biomasse]

1.3.1 Ecart-types pour le glucose

Les valeurs de ces écart-types sont regroupées dans le Tableau 1.6. Les barres d'erreur utilisées sur l'ensemble des analyses réalisées et présentées dans le chapitre 2 ont été obtenues par extrapolation c'est à dire en multipliant les résultats par le coefficient de variation.

Les résultats donnent des écart-types relativement petits ($< 5\%$) pour les analyses élémentaires. En revanche, l'écart entre les teneurs théoriques et expérimentales en oxygène est relativement grand, les teneurs expérimentales semblent quelque peu surestimées. Elles seront donc mises sur les graphiques pour information, mais les teneurs théoriques seront celles prises en compte. En ce qui concerne le rendement, l'écart-type par rapport à la moyenne est de plus de 10% dû à la perte de biomasse dans l'autoclave, sur le filtre Büchner et sur les boîtes de Pétri qui nous servent à faire sécher les hydrochars. Les écart-types pour les 3 produits identifiés en GC-MS sont compris entre 6 et 11% et de 15% pour le COT.

1.3.2 Ecart-types pour le hêtre

Les valeurs de ces écart-types sont regroupées dans le Tableau 1.7. Les barres d'erreur utilisées sur l'ensemble des analyses réalisées et présentées dans les chapitres 3 et 4 ont été obtenues par extrapolation c'est à dire en multipliant les résultats par le coefficient de variation.

Les résultats donnent des écart-types relativement petits ($< 5\%$) pour le pH, le rendement et les analyses élémentaires. Comme pour le glucose, l'écart entre les teneurs théoriques et expérimentales en oxygène est relativement grand, les teneurs expérimentales semblent quelque peu surestimées. Elles seront donc mises sur les graphiques pour information, mais les teneurs théoriques seront celles prises en compte. En revanche, en ce qui concerne le Carbone Organique Total, l'écart-type par rapport à la moyenne est de plus de 20% tout comme pour la GC-MS. Une première explication pourrait être la différence de compositions de la biomasse de départ, avec un passage en solution des molécules organiques plus ou moins abouti. De plus, pour la GC-MS, l'extraction à l'éther introduit probablement une erreur supplémentaire dans l'équation. Pour ce qui est du taux de cendres, une première explication pourrait être l'utilisation de creusets en alumine (plus ou moins poreux, une vingtaine de creusets étant utilisés), néanmoins au vu du Tableau 1.8, qui regroupe les résultats des taux de cendres réalisés dix fois sur la même expérience (coefficient de variation de 31,25), cette hypothèse n'explique qu'un tiers de la forte incertitude relevée pour cette analyse, les deux tiers restant sont probablement dus à la variabilité de compositions de la biomasse de départ.

Tableau 1.6: Valeurs obtenues pour les différentes caractérisations, moyennes et écart-types sur les 10 expériences types pour le glucose.

Autoclave	1 (1)	1 (2)	2 (1)	2 (2)	3 (1)	3 (2)	4 (1)	4 (2)	5 (1)	5 (2)	moyenne	écart-type	coefficient de variation (%)
COT (g/L)	13,34	13,70	16,72	16,24	14,43	20,63	16,66	20,52	15,75	20,03	16,80	2,60	15,48
m(5-HMF) (mg/g glucose)	7,05	6,44	7,66	6,96	7,66	6,08	6,14	6,97	5,02	6,42	6,64	0,76	11,45
m(furfural) (mg/g glucose)	1,19	1,20	1,44	1,34	1,35	1,28	1,20	1,29	1,36	1,21	1,29	0,08	6,2
m(acide lévulinique) (mg/g glucose)	6,04	4,86	5,93	6,25	6,67	5,37	5,64	5,02	5,65	6,60	5,80	0,58	10,00
Rendement (%)	11,72	12,59	11,96	12,46	9,97	13,09	13,08	9,90	9,92	13,88	11,86	1,39	12,68
Teneur en Carbone (%)	70,6	68,6	68,9	69,4	68,0	69,4	69,6	69,0	70,7	70,0	69,4	0,8	1,28
Teneur en Oxygène théorique (%)	24,5	26,3	26,2	25,7	27,0	25,9	25,4	26,1	24,3	25,2	25,7	0,8	3,11
Teneur en Oxygène expérimentale (%)	32,2	31,9	31,3	32,5	31,1	31,0	30,7	30,7	30,4	29,9	31,2	0,8	2,56
Teneur en Hydrogène (%)	4,9	5,1	4,9	4,9	5,0	4,7	5,0	4,9	5,0	4,8	4,9	0,1	2,04

Tableau 1.7: Valeurs obtenues pour les différentes caractérisations, moyennes, écart-types et coefficient de variation sur les 10 expériences types pour le hêtre.

Autoclave	1 (1)	1 (2)	2 (1)	2 (2)	3 (1)	3 (2)	4 (1)	4 (2)	5 (1)	5 (2)		moyenne	écart-type	coefficient de variation (%)
pH	3,24	3,26	3,25	3,06	3,30	3,16	3,06	3,03	3,03	3,09		3,15	0,10	3,17
COF (g/L)	6,478	6,559	8,107	6,095	9,233	7,794	9,88	4,305	9,11	5,958		7,20	1,57	21,81
m(furfural) (mg/g hêtre)	11,5	12,3	9,3	15,6	9,5	16,0	16,6	20,2	13,8	18,6		14,4	3,5	24,31
Rendement (%)	67,6	67,6	70,0	66,4	69,2	66,2	67,3	64,9	68,0	66,8		67,4	1,4	2,08
Teneur en Carbone (%)	55,3	56,1	54,8	54,8	55,1	53,3	53,5	53,7	53,5	53,4		54,4	0,9	1,65
Teneur en Oxygène théorique (%)	37,9	37,1	38,1	39,3	37,1	39,9	40,6	40,2	40,4	39,9		39,1	1,3	3,32
Teneur en Oxygène expérimentale (%)	38,9	42,2	39,9	44,2	42,3	41,6	41,3	44,0	41,4	43,1		41,9	1,6	3,82
Teneur en Hydrogène (%)	6,2	6,1	6,0	5,8	6,2	6,4	5,7	6,0	5,9	5,9		6,0	0,2	3,33
Taux de cendres (%)	0,59	0,67	1,07	0,13	1,65	0,38	0,24	0,13	0,23	0,81		0,59	0,46	77,97

Tableau 1.8: Valeurs obtenues pour le taux de cendres (%), moyenne, écart-type et coefficient de variation sur la même expérience.

Creuset	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	moyenne	écart-type	coefficient de variation (%)
Taux de cendres (%)	0,13	0,12	0,10	0,12	0,12	0,21	0,17	0,16	0,19	0,28	0,16	0,05	31,25

Chapitre 2

Les systèmes modèles

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'influence de la carbonisation hydrothermale sur les systèmes moléculaires modèles présents dans le bois (glucose, cellulose, hémicelluloses et lignine). Ces systèmes sont étudiés en fonction de critères de cinétique, de température et de milieux, afin de poser les bases préalables à l'étude de matériaux réels plus complexes.

L'état de l'art réalisé précédemment a montré que la biomasse lignocellulosique est un matériau composite associant plusieurs macromolécules chimiquement très différentes. Dans le but de comprendre les mécanismes mis en jeu et l'influence de paramètres tels que la température, l'agitation, le temps ou la présence de catalyseurs (sels, acides) sur ces systèmes, nous nous sommes intéressés à des systèmes modèles représentatifs des constituants de la biomasse lignocellulosique notamment le glucose (monomère de la cellulose), le xylose (un des sucres composant les hémicelluloses), la cellulose, un type d'hémicelluloses (le xylane du hêtre) et la lignine. Par commodité, les sels et acides ajoutés sont appelés catalyseurs car ils ne sont pas consommés au cours de la réaction, mais il est bien évident qu'ils ne sont pas présents en quantité catalytique.

Bien qu'une littérature abondante existe sur le sujet, cette partie nous a permis à la fois d'appréhender le sujet et de disposer de renseignements physico-chimiques, cinétiques et mécanistiques qui permettront de mieux comprendre le comportement des biomasses réelles.

2.1 Le glucose

Le glucose a été étudié sous traitement hydrothermal avec ou sans ajout de catalyseurs. Comme mis en évidence par Sevilla et al. [5], le processus de carbonisation hydrothermale de la cellulose donc du glucose (cf. Etat de l'art, Figure 25) implique la succession de nombreuses réactions organiques telles que les déshydratations, les réactions de Diels-Alder, les aldolisations, etc. qui peuvent être influencées par différents paramètres notamment, le temps, la température, les conditions acido-basiques ou l'agitation. Dans cette partie l'influence de ces paramètres sur la HTC du glucose a été étudiée.

L'adjonction de sels n'ayant pas encore été testée comme milieu pour la carbonisation hydrothermale de biomasse, et compte tenu des résultats obtenus par Avola et al. [32] qui ont observé les effets notables des sels sur les réactions mises en jeu lors de HTC (cf. Etat de l'art), il nous a paru essentiel d'étudier leurs effets sur la HTC du glucose mais aussi du hêtre afin d'observer une éventuelle influence sur la chimie organique et la morphologie des hydrochars.

2.1.1 Etude de l'influence des paramètres : temps, température/agitation et concentration en glucose

L'eau étant le milieu le plus étudié dans la littérature, nous le considérerons ici comme notre milieu de référence, c'est pourquoi nous avons voulu observer l'influence de trois paramètres, à savoir le temps, la température et la concentration initiale en glucose sur les carbones hydrothermaux et les molécules produites lors de la carbonisation hydrothermale.

Ces résultats seront comparés dans un second temps à ceux obtenus en présence de sels dans des conditions similaires.

a) Influence du temps

Afin d'étudier l'influence du temps sur la HTC du glucose, les échantillons sont traités pendant : 2h, 4h, 8h, 16h, 24h et 48h, à 180°C (température de référence dans la littérature), à un ratio liquide/solide de 10. La Figure 2.1 présente le rendement en solide et les teneurs élémentaires (carbone, hydrogène et oxygène) observés en fonction du temps. La formation de carbone hydrothermal ne se produit qu'après 8h de traitement et atteint un rendement de 40% après 24h de réaction. En ce qui concerne les analyses élémentaires, après 8h la teneur en carbone passe de 40 à 62%, et semble atteindre un palier après 16h de réaction autour de 67%. Les teneurs en oxygène expérimentale comme théorique diminuent en passant de 53 à 32% en 8h et se stabilisent aux alentours de 27% après 24h de carbonisation. La teneur en hydrogène diminue dès 8h de 7% à 5,5%, puis reste au-dessous des 5% entre 16 et 24h et augmente au-dessus de la barre des 5% après 48h.

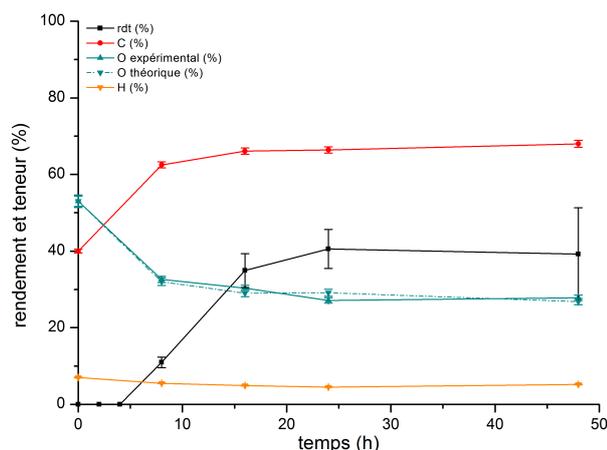


Figure 2.1: Influence du temps à 180°C sur le rendement et les teneurs élémentaires dans l'eau (glucose, eau, L/S=10, 180°C, 10bars).

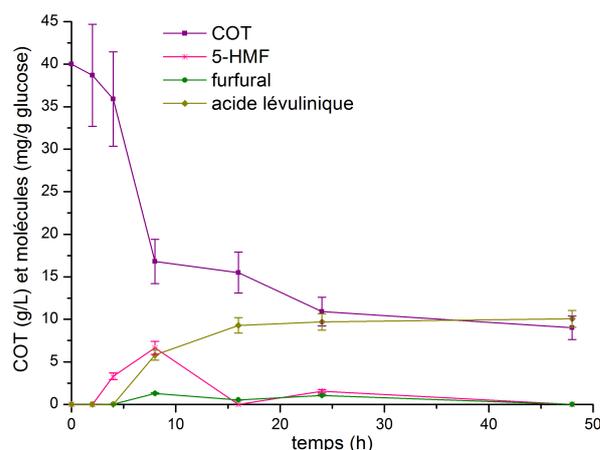


Figure 2.2: Influence du temps à 180°C sur le carbone organique total et la quantité de molécules dans l'eau (glucose, eau, L/S=10, 180°C, 10bars).

La Figure 2.2 présente le carbone organique total (COT) et la quantité de molécules en solution (mg/g de glucose). Comme on pouvait s'y attendre (la carbonisation ayant lieu, le carbone précipite), la teneur en carbone diminue avec le temps. Lors de cette transformation, trois molécules ont été identifiées : le 5-Hydroxyméthylfurfural (5-HMF), le furfural et l'acide lévulinique. A partir de 4h, du 5-HMF est observé, et à partir de 8h, de l'hydrochar et de l'acide lévulinique sont formés, tout comme du furfural, celui-ci étant néanmoins présent en faible quantité. Le 5-HMF et le furfural semblent être consommés au fur et à mesure de leur formation.

L'analyse GC-MS des solutions n'explique qu'au maximum 5% du COT (24h et 48h). Deux explications peuvent être données, l'éther ne permet pas l'extraction de toutes les molécules en solutions et/ou les molécules (de masses moléculaires plus élevées) ne sont pas détectées par la GC-MS. Un test complémentaire a été réalisé sur les solutions à 2h et 4h par ESI-MS chargées positivement (ionisation par électronébuliseur couplée à la spectrométrie de masse). L'analyse indique dans les deux cas, la présence de deux produits ayant comme masses molaires 202g/mol et 382g/mol. La structure de ces composés n'a pas encore été déterminée et est toujours en études.

En conclusion, ces expériences mettent en évidence l'influence du temps sur la HTC du glucose, et indiquent qu'il faut environ 24h pour atteindre la composition finale du carbone hydrothermal et de la phase liquide.

b) Influence de la température et de l'agitation

Afin d'étudier l'influence de la température et de l'agitation sur la HTC du glucose, les échantillons ont été traités pendant 24h à 150°C, 180°C, 180°C sous agitation et 220°C à un ratio liquide/solide de 10. La Figure 2.3 présente le rendement en solide et les teneurs élémentaires observés en fonction de la température et de l'agitation. La formation de carbone hydrothermal n'est observée qu'à partir d'une température de 180°C. L'agitation comme l'augmentation de température diminue le rendement en solide.

La teneur en carbone augmente quelque peu avec la température (2-3%). En ce qui concerne l'agitation la différence entre les teneurs à 180°C avec ou sans agitation ne semble pas significative. En revanche les teneurs en oxygène diminuent légèrement avec la température et l'agitation. La teneur en hydrogène diminue quelque peu avec la température et augmente avec l'agitation.

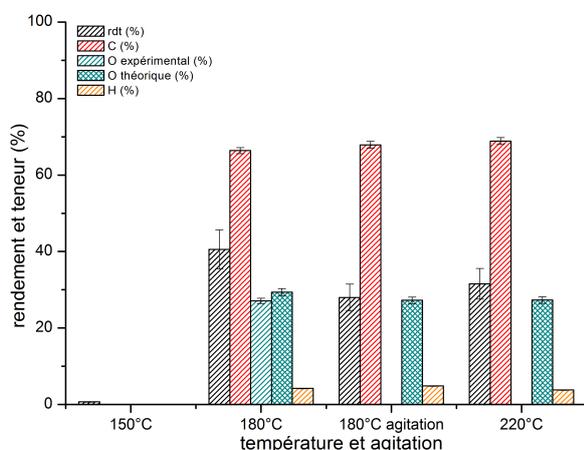


Figure 2.3: Influence de la température sur le rendement et les teneurs élémentaires dans l'eau (glucose, eau, L/S=10, 24h).

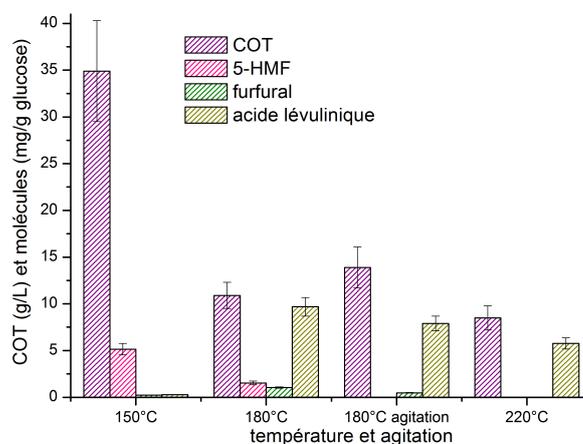


Figure 2.4: Influence de la température sur le carbone organique total et la quantité de molécules dans l'eau (glucose, eau, L/S=10, 24h).

La Figure 2.4 présente le carbone organique total (COT) et la quantité de molécules en solution (mg/g de glucose). En accord avec nos précédentes observations nous pouvons noter que la carbonisation du glucose à 150°C n'ayant pas eu lieu, le COT n'a baissé que de 5g/L par rapport au début de la réaction. Néanmoins la présence des trois molécules dans le milieu est observée prouvant qu'elles sont bien à l'origine de la formation du carbone hydrothermal. L'augmentation de la température fait quant à elle baisser le COT et il est à noter que les deux molécules nécessaires à la formation du carbone ne sont plus présentes dans le milieu et qu'il ne reste plus que de l'acide lévulinique en solution mais en plus faible quantité qu'à 180°C. Ceci vient peut-être du fait que certaines molécules organiques s'adsorbent sur l'hydrochar (cf. Etat de l'art [138]).

En ce qui concerne les résultats obtenus sous agitation, nous observons un COT plus élevé que sans agitation, et qu'il ne reste plus de 5-HMF et qu'une très faible quantité de furfural dans le système.

L'agitation comme la température augmente la vitesse de réaction de la carbonisation hydrothermale du glucose.

c) Influence de la concentration initiale en glucose

Afin d'étudier l'influence de la concentration initiale en glucose sur sa HTC, les échantillons ont été traités pendant 24h à 180°C pour des ratios liquide/solide de 5/3, 6, 10 et 30. Le Tableau 2.1 indique les différentes concentrations initiales en glucose étudiées avec un temps de réaction de 24h et une température de 180°C.

Tableau 2.1: Concentrations initiales en glucose étudiées.

m glucose (g)	1	3	5	18
Volume (mL)	30	30	30	30
[glucose] (mol/L)	0,185	0,556	0,926	3,33

La Figure 2.5 présente le rendement en solide et les teneurs élémentaires observés en fonction de la concentration initiale en glucose. Plus la concentration en glucose initiale augmente et plus le rendement augmente tandis que la teneur en carbone diminue entre les deux premières concentrations pour atteindre une teneur moyenne de 65%. La teneur en oxygène augmente fortement entre les deux premières concentrations puis légèrement ensuite. La teneur en hydrogène est aux alentours de 4,4% pour les deux premières concentrations et de 5,2% pour les deux suivantes.

La Figure 2.6 présente le carbone organique total (COT) et la quantité de molécules en solution (mg/g de glucose), pour uniquement les trois premières concentrations, car il n'y avait pas de solution liquide à la plus forte concentration. Si l'on s'en tient uniquement aux résultats COT bruts, très peu de carbone reste en solution à une concentration de 0,185mol/L, à partir de 0,556mol/L, la valeur de COT passe de 2g/L à 11g/L. Si l'on

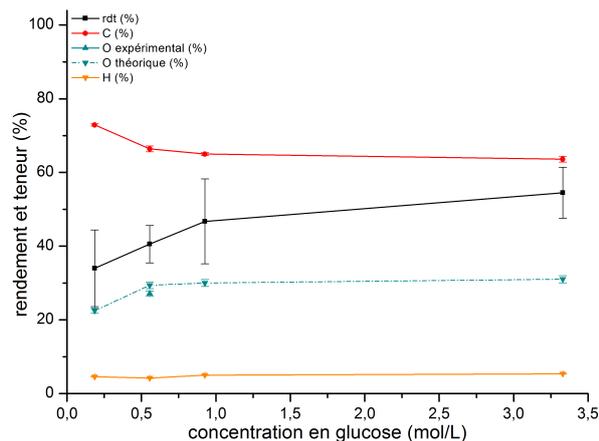


Figure 2.5: Influence de la concentration en glucose sur le rendement et les teneurs élémentaires dans l'eau (glucose, eau, 180°C, 10bars, 24h).

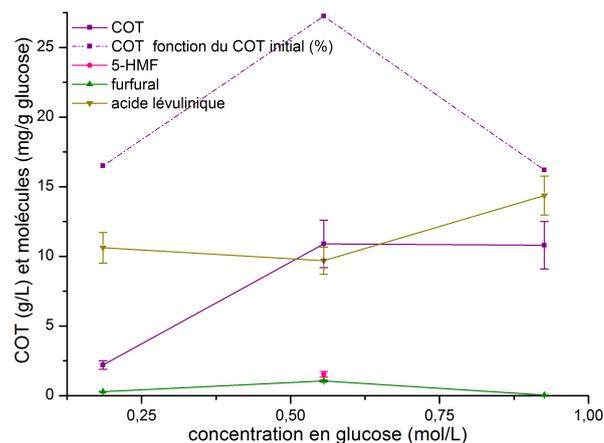


Figure 2.6: Influence de la concentration en glucose sur le carbone organique total et la quantité de molécules dans l'eau (glucose, eau, 180°C, 10bars, 24h).

regarde le pourcentage auquel ces résultats correspondent par rapport à la quantité initiale de carbone, le rapport augmente entre les deux premières concentrations puis diminue. Le 5-HMF n'est présent en solution que pour la concentration intermédiaire, tandis que le furfural n'y est qu'en très faible quantité et la masse d'acide lévulinique ne semble pas être proportionnelle à la masse de glucose initiale.

Pour conclure, un ratio liquide/solide de 10 semble être un bon compromis entre le rendement, les teneurs élémentaires et la production de molécules mais aussi en terme de génie des procédés où la demande énergétique sera moins élevée pour un L/S de 10 que pour un de 30 qui aurait permis l'obtention d'un hydrochar possédant une forte teneur en carbone (>70%).

2.1.2 Influence de l'adjonction de sels

a) NaCl

En se basant sur les résultats de Avola et al. [32] (cf. Etat de l'art Figure 7), nous avons sélectionné un sel supposé favoriser les réactions de déshydratation (NaCl) et un sel supposé les ralentir (NaF) afin d'observer l'influence de ces simples sels sur la chimie et la physico-chimie de la carbonisation hydrothermale de la biomasse. Ces données seront directement comparées à celles obtenues pour le milieu de référence précédemment étudié (cf. 2.1.1.).

i. Influence du temps

Afin d'étudier l'influence du temps sur la HTC du glucose, les échantillons ont été traités pendant : 4h, 8h, 16h, 24h et 48h, à 180°C à un ratio liquide/solide de 10 et une concentration en NaCl de 0,5M. La Figure 2.7 présente le rendement en solide et les teneurs élémentaires

observés en fonction du temps. La formation de carbone hydrothermal débute dès les 4 premières heures de traitement (certes faiblement 0,3%), jusqu'à atteindre un rendement de 43% après 48h de réaction.

Dès 4h, la teneur en carbone est passée de 40 à 62%, et semble atteindre un palier après 16h de réaction autour de 68-69%. La teneur en oxygène diminue quant à elle en passant de 53 à 32% en 4h et se stabilise aux alentours de 30% à partir de 8h de carbonisation. La teneur en hydrogène passe de 7 à 5,2% en 4h et se stabilise après 8h à environ 4,7%.

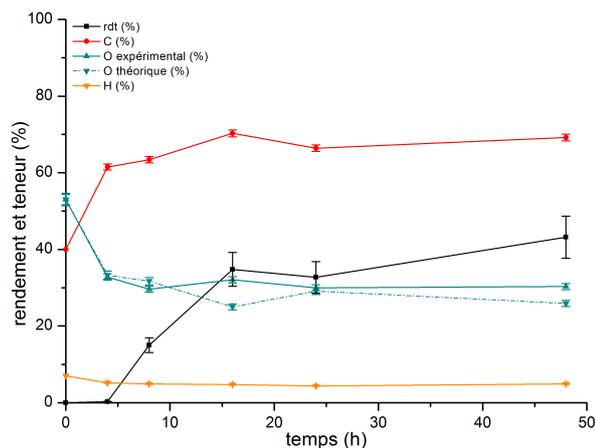


Figure 2.7: Influence du temps à 180°C sur le rendement et les teneurs élémentaires avec ajout de NaCl (glucose, NaCl(0,5M), L/S=10, 180°C, 10bars).

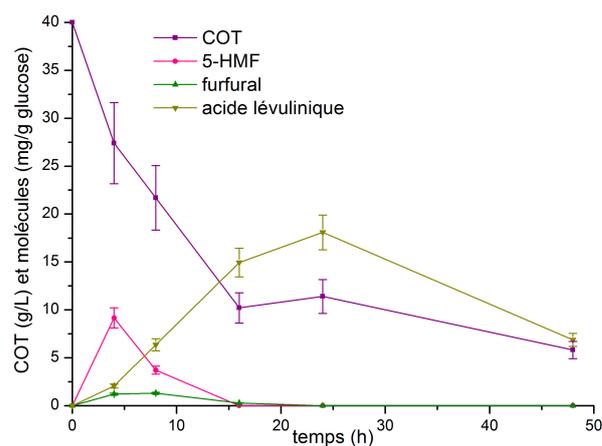


Figure 2.8: Influence du temps à 180°C sur le carbone organique total et la quantité de molécules avec ajout de NaCl (glucose, NaCl(0,5M), L/S=10, 180°C, 10bars).

La Figure 2.8 présente le carbone organique total (COT) et la quantité de molécules en solution (mg/g de glucose). Le COT diminue au fur et à mesure que la réaction de carbonisation se produit. Tout comme pour l'eau, les trois mêmes molécules sont présentes. Néanmoins ici, dès 4h de réaction, du 5-HMF, du furfural et de l'acide lévulinique sont produits, et dès 16h, il ne reste plus que de l'acide lévulinique en solution.

L'ajout de sels augmente donc la vitesse de réaction. En effet dès 16h (contre 24h pour l'eau) la composition finale du carbone hydrothermal et celle de la phase liquide sont atteintes.

i.i. Influence de la température et de l'agitation

Afin d'étudier l'influence de la température et de l'agitation sur la HTC du glucose, les échantillons ont été traités pendant 24h à 150°C, 180°C, 180°C sous agitation et 220°C à un ratio liquide/solide de 10 et une concentration en NaCl de 0,5M. La Figure 2.9 présente le rendement en solide et les teneurs élémentaires observés en fonction de la température et de l'agitation. Du carbone hydrothermal est produit dès 150°C, mais en très faible quantité

(2%). L'agitation diminue le rendement en solide tandis que la température l'augmente (2 → 32,7 → 38,3).

La teneur en carbone augmente aussi avec la température, en revanche comme dans l'eau pure la différence entre les teneurs à 180°C avec ou sans agitation ne semble pas significative. La teneur en oxygène diminue fortement avec la température (-6% contre -2% avec l'eau pure entre 180 et 220°C) et n'est guère affectée par l'agitation. La teneur en hydrogène diminue avec la température (5,1 → 3,7) et augmente quelque peu avec l'agitation.

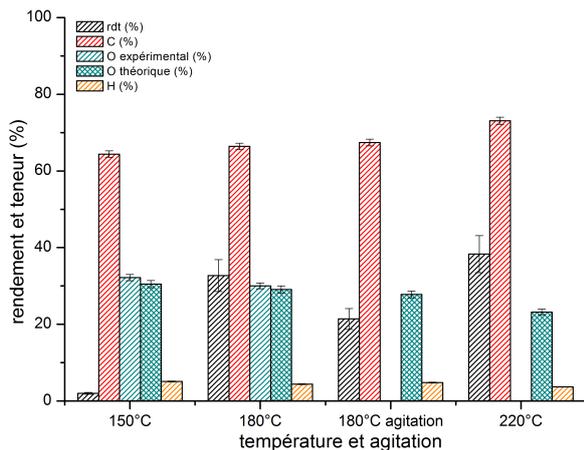


Figure 2.9: Influence de la température sur le rendement et les teneurs élémentaires avec ajout de NaCl (glucose, NaCl(0,5M), L/S=10, 24h).

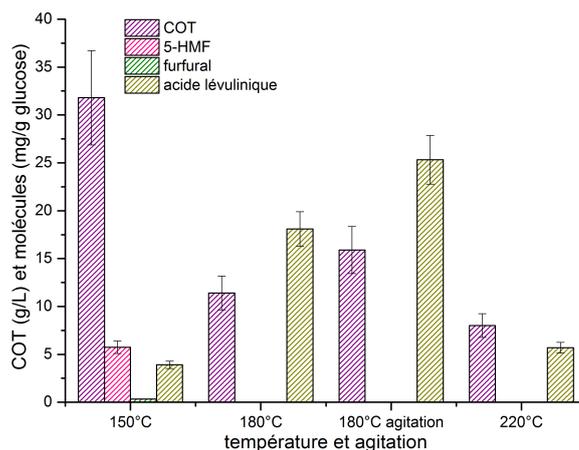


Figure 2.10: Influence de la température sur le carbone organique total et la quantité de molécules avec ajout de NaCl (glucose, NaCl(0,5M), L/S=10, 24h).

La Figure 2.10 présente le carbone organique total (COT) et la quantité de molécules en solution (mg/g de glucose). Comme dans l'eau pure, la carbonisation du glucose à 150°C étant très limitée, le COT est proche de son niveau de départ (31,8g/L contre 40g/L au début). On remarque aussi la présence des 3 molécules dans le milieu (quantité d'acide lévulinique supérieure à celle de l'eau à la même température). L'augmentation de la température fait baisser le COT comme dans le cas de l'eau, sauf que dans le cas du NaCl dès 180°C, il ne reste plus que de l'acide lévulinique en solution. Par ailleurs, celui-ci est en plus faible quantité à 220°C qu'à 180°C. L'agitation a pour sa part un COT et une quantité d'acide lévulinique plus élevés que sans agitation.

De la même façon que pour l'eau, l'agitation comme la température augmente la vitesse de réaction de la carbonisation hydrothermale du glucose.

i.i.i. Influence de la concentration initiale en glucose

Afin d'étudier l'influence de la concentration initiale en glucose sur sa HTC, les échantillons ont été traités pendant 24h à 180°C à des ratios liquide/solide de 5/3, 6, 10 et 30, à une concentration en NaCl de 0,5M. La Figure 2.11 présente le rendement en solide

et les teneurs élémentaires observés en fonction de la concentration initiale en glucose lors de la carbonisation hydrothermale pendant 24h pour un ratio liquide/solide de 10 et une concentration en NaCl de 0,5M. Plus la concentration en glucose initiale augmente, plus le rendement augmente.

Pour la teneur en carbone, lorsque la concentration en glucose initiale est comprise entre 0 et 1 mol/L, celle-ci est autour de 67% puis elle diminue de 3% pour une concentration de plus de 3mol/L. La teneur en oxygène semble être constante aux alentours de 28-29%. La teneur en hydrogène diminue entre les deux premières concentrations puis augmente de nouveau avec une plus grande concentration en glucose tout en étant inférieure au taux d'hydrogène du glucose.

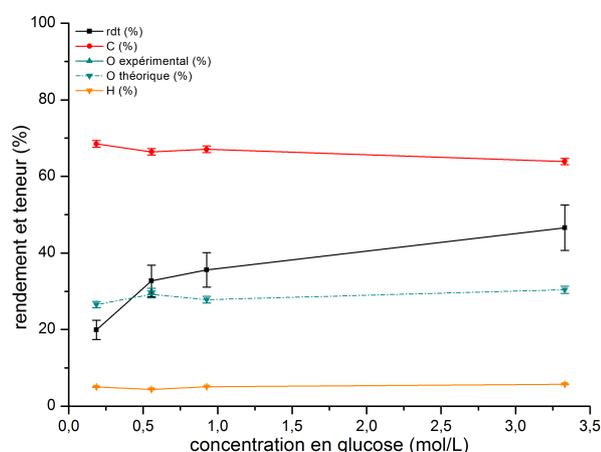


Figure 2.11: Influence de la concentration en glucose sur le rendement et les teneurs élémentaires avec ajout de NaCl (glucose, NaCl(0,5M), 180°C, 10bars, 24h).

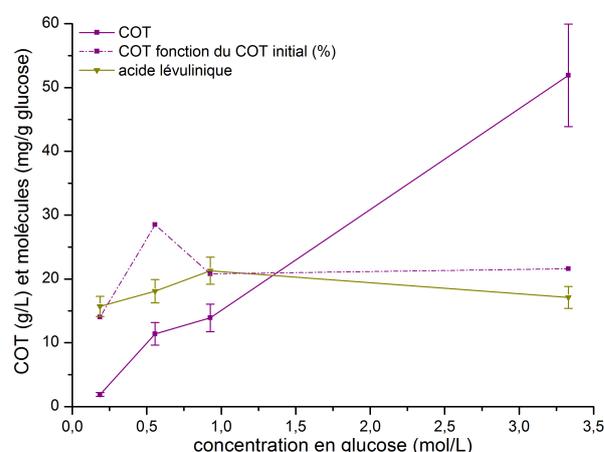


Figure 2.12: Influence de la concentration en glucose sur le carbone organique total et la quantité de molécules avec ajout de NaCl (glucose, NaCl(0,5M), 180°C, 10bars, 24h).

La Figure 2.12 présente le carbone organique total (COT) et la quantité d'acide lévulinique en solution (mg/g de glucose). Si l'on s'en tient uniquement aux résultats COT bruts, la concentration finale en carbone total augmente ce qui est logique puisque la concentration en carbone initiale est de plus en plus élevée. Si l'on regarde le pourcentage auquel ces résultats correspondent par rapport à la quantité initiale de carbone, le rapport augmente entre les deux premières concentrations puis diminue pour atteindre un palier aux alentours de 20%. La quantité d'acide lévulinique est croissante pour les trois premières concentrations et diminue pour la dernière concentration.

En conclusion, comme pour l'eau un ratio liquide/solide de 10 permet l'obtention d'un bon compromis entre le rendement, les teneurs élémentaires et la production d'acide lévulinique.

i.v. Influence de la concentration initiale en NaCl

Afin d'étudier l'influence de la concentration initiale en NaCl sur la HTC du glucose, les échantillons ont été traités pendant 24h à 180°C à un ratio liquide/solide de 10 et des

concentrations en NaCl de 0,25M, 0,5M, 1,0M et 2,0M. La Figure 2.13 présente le rendement en solide et les teneurs élémentaires observés en fonction de la concentration en NaCl. La variation du rendement observée sur la Figure 2.13 n'est pas significative au vu de la barre d'erreur, la concentration en NaCl ne semble donc pas avoir d'influence sur le rendement final en hydrochar.

L'ajout de NaCl entraîne une baisse de la teneur en carbone de quelques pourcents et une légère hausse des teneurs en oxygène et en hydrogène.

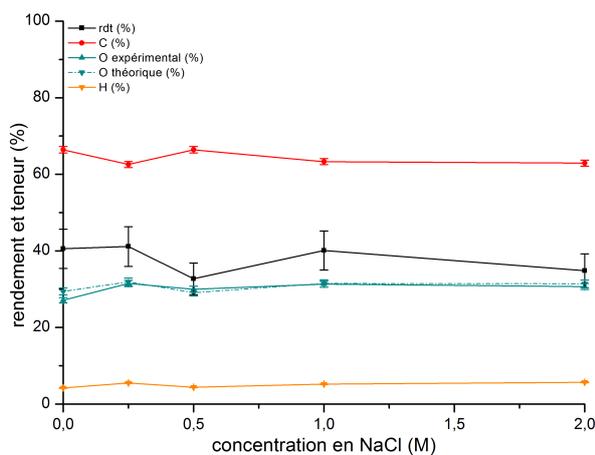


Figure 2.13: Influence de la concentration en NaCl sur le rendement et les teneurs élémentaires avec ajout de NaCl (glucose, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

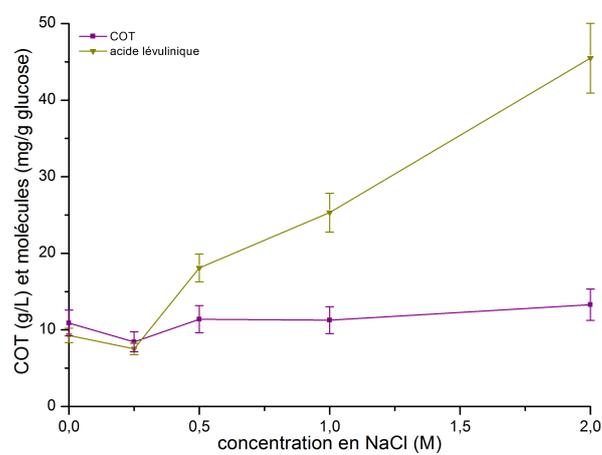


Figure 2.14: Influence de la concentration en NaCl sur le carbone organique total et la quantité de molécules avec ajout de NaCl (glucose, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

La Figure 2.14 présente le carbone organique total (COT) et la quantité de molécules en solution (mg/g de glucose). La concentration en NaCl ne semble pas influencer la quantité finale de carbone organique, les résultats sont aux incertitudes près, comparables. En ce qui concerne la quantité d'acide lévulinique, celle-ci augmente avec l'augmentation de la concentration en NaCl. Dans le cadre d'une étude où le but est de produire des dérivés d'acide lévulinique, des acides forts (H_2SO_4) sont classiquement utilisés pour faire ces dérivés [166], ces résultats paraissent prometteurs pour une approche plus verte de ce type de synthèse avec l'utilisation de sels en lieu et place des acides forts.

Pour conclure, la concentration en NaCl n'influençant que sur la quantité d'acide lévulinique finale, nous avons choisi de garder une concentration de 0,5M (teneur en carbone comparable à celle de l'eau et quantité d'acide lévulinique supérieure à celle de l'eau). Néanmoins, il est à noter que le temps de réaction choisi (24h) n'était pas le plus judicieux, puisqu'après 24h même dans l'eau pure, la réaction de HTC est terminée. C'est pourquoi mis à part une augmentation de la quantité d'acide lévulinique en solution, rien n'est observé.

b) NaF

i. Influence du temps

Afin d'étudier l'influence du temps sur la HTC du glucose, les échantillons ont été traités pendant : 4h, 8h, 16h, 24h et 48h à 180°C à un ratio liquide/solide de 10 et une concentration en NaF de 0,5M. La Figure 2.15 présente le rendement en solide et les teneurs élémentaires observés en fonction du temps. Dès 4h de traitement, du carbone hydrothermal est formé, et semble atteindre un palier après 16h de traitement aux alentours de 25-26%.

La teneur en carbone semble aussi avoir atteint un palier après 16h de traitement autour de 70%. Cependant, dès 4h, celle-ci est de l'ordre de 68% (61% pour NaCl), cet enrichissement est impressionnant par rapport au NaCl. La présence de carbone hydrothermal et cette forte teneur en carbone semblent indiquer que le NaF entraîne la démixtion beaucoup plus rapide de l'hydrochar.

La teneur en oxygène semble se stabiliser en 16h de traitement autour de 23,5% tandis que celle en hydrogène est stable dès 4h à une valeur de 5%.

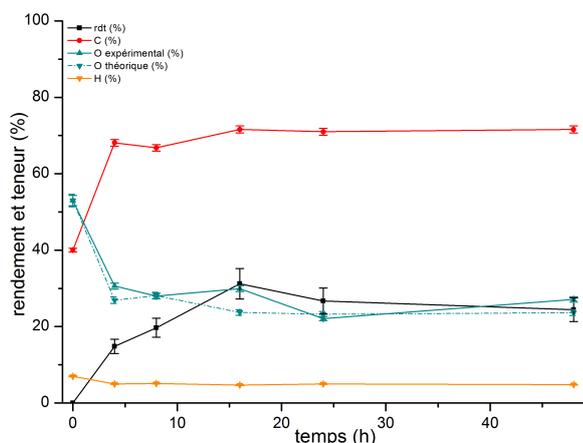


Figure 2.15: Influence du temps à 180°C sur le rendement et les teneurs élémentaires avec ajout de NaF (glucose, NaF(0,5M), L/S=10, 180°C, 10bars).

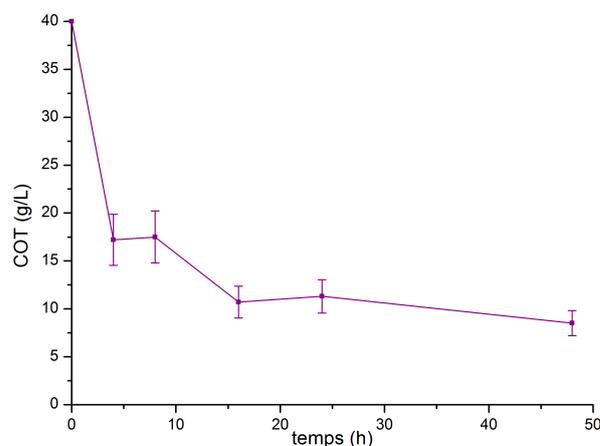


Figure 2.16: Influence du temps à 180°C sur le carbone organique total avec ajout de NaF (glucose, NaF(0,5M), L/S=10, 180°C, 10bars).

La Figure 2.16 présente le carbone organique total (COT). La teneur en carbone diminue avec le temps jusqu'à atteindre un palier après 16h vers 10g/L. En ce qui concerne la GC-MS, les chromatogrammes n'indiquaient la présence d'aucune molécule. Cependant, des molécules doivent certainement être en solution au vu des 10g/L donnés par le COT-mètre, mais comme énoncé lors de l'analyse de la Figure 2.2, deux explications peuvent être données, l'éther ne permet pas l'extraction de toutes les molécules en solutions et/ou les molécules ne sont pas détectées par la GC-MS.

Comme pour NaCl, l'ajout de sels entraînerait l'augmentation de la vitesse de réaction, en effet dès 16h (contre 24h pour l'eau) la composition finale du carbone hydrothermal et celle de la phase liquide sont atteintes.

i.i. Influence de la température et de l'agitation

Afin d'étudier l'influence de la température et de l'agitation sur la HTC du glucose, les échantillons ont été traités pendant 24h à 150°C, 180°C, 180°C sous agitation et 220°C à un ratio liquide/solide de 10 et une concentration en NaF de 0,5M.

La Figure 2.17 présente le rendement en solide et les teneurs élémentaires observés en fonction de la température et de l'agitation. A la différence de l'eau et du NaCl, du carbone hydrothermal se forme dès 150°C, l'augmentation de température ne paraît pas influencer significativement le rendement. En revanche, l'agitation augmente le rendement en solide mais diminue fortement les taux de carbone et d'hydrogène.

Comme pour l'eau et NaCl, le taux de carbone augmente avec l'augmentation de la température. La teneur en oxygène diminue avec la température mais, contrairement à l'eau pure et NaCl, augmente fortement avec l'agitation. La teneur en hydrogène augmente avec la température.

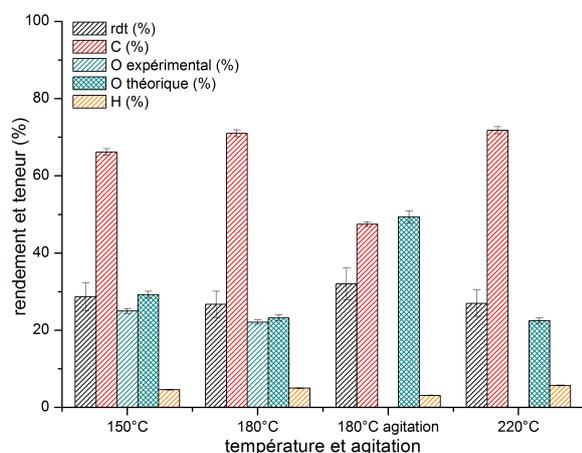


Figure 2.17: Influence de la température sur le rendement et les teneurs élémentaires avec ajout de NaF (glucose, NaF(0,5M), L/S=10, 24h).

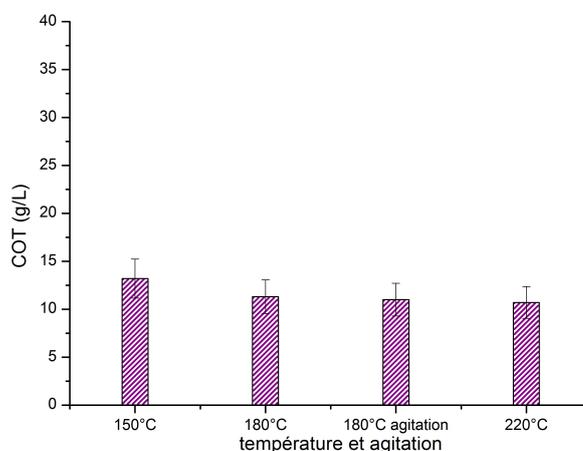


Figure 2.18: Influence de la température sur le carbone organique total avec ajout de NaF (glucose, NaF(0,5M), L/S=10, 24h).

La Figure 2.18 présente le carbone organique total (COT). La température comme l'agitation ne semblent pas influencer significativement la quantité de carbone restant en solution.

L'ajout de NaF permet la HTC du glucose dès 150°C, ce qui n'était pas le cas avec l'eau et NaCl, de plus à cette température, les résultats des hydrochars finaux et de la phase liquide ne sont guère éloignés de ceux obtenus à des températures plus élevées. L'agitation quant à elle augmente le rendement final mais diminue fortement la teneur en carbone.

2.1.3 Analyses et comparaison des résultats

Afin de comparer les résultats obtenus en présence de sels à ceux du milieu de référence, nous nous sommes tout d'abord concentrés sur les résultats des analyses des solutions afin d'en tirer des tendances. Ces résultats ont été par la suite complétés et approfondis par l'étude de la structure et de la morphologie des hydrochars formés dans ces différentes conditions.

a) Analyse des solutions

i. Carbone Organique Total

Les valeurs des COT obtenues pour les différentes solutions sont reportées sur la Figure 2.19 en fonction du temps. La teneur en carbone diminue avec le temps. Cette baisse est significativement plus rapide pour les solutions salines NaCl et NaF que pour l'eau. Après 24h, un plateau est atteint pour les trois systèmes à des teneurs comparables, de l'ordre de 10g/L.

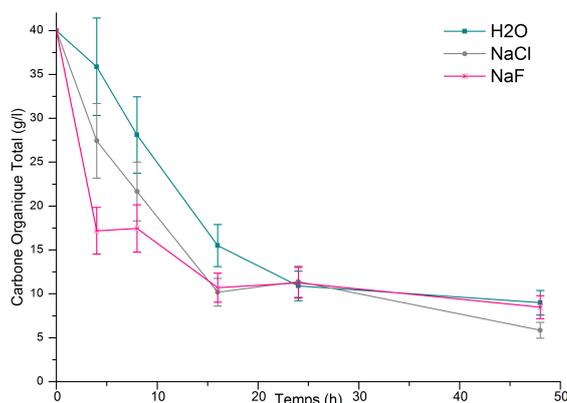


Figure 2.19: Concentration expérimentale en Carbone Organique Total en fonction du temps de réaction à 180°C pour H₂O, NaCl et NaF (glucose, L/S=10, 180°C, 10bars).

i.i. GC-MS

Comme expliqué précédemment, les solutions avec NaF ne contiennent aucun organique détectable, les solutions à l'eau et au NaCl (0,5M) elles, contiennent trois composés majoritaires : hydroxyméthylfurfural (HMF), furfural et acide lévulinique (Figure 2.20). Le HMF et le furfural sont consommés légèrement plus rapidement dans le cas du NaCl (16h contre plus de 24h dans le cas de l'eau). La quantité maximale d'acide lévulinique formé est légèrement supérieure dans le cas du NaCl (20mg/g de glucose contre 10mg/g de glucose).

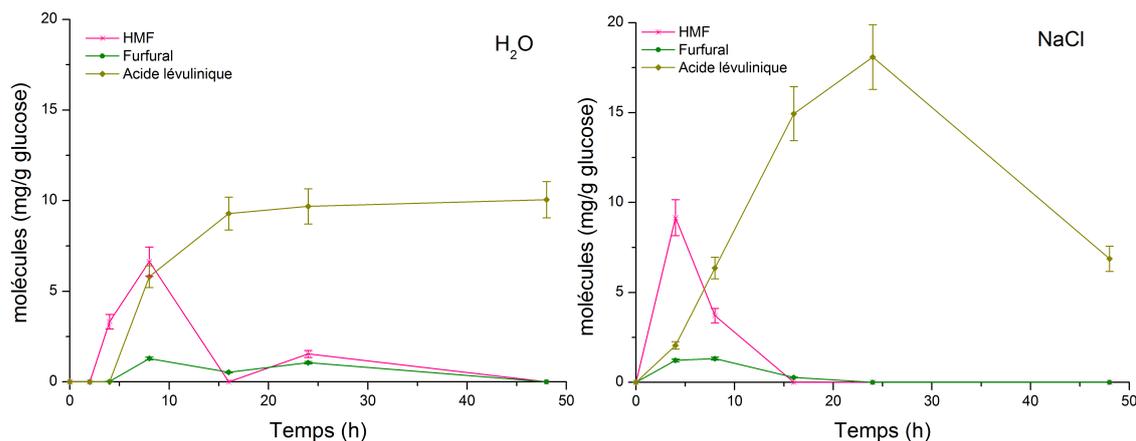


Figure 2.20: Quantité (mg/g glucose) d'acide lévulinique (jaune), furfural (olive) et HMF (rose), en fonction du temps pour H_2O (gauche) et $NaCl$ (droite) (glucose, $L/S=10$, $180^\circ C$, 10bars).

Ces analyses montrent ainsi qu'il n'y a pas de différences significatives en termes de produits chimiques obtenus entre l'eau et le $NaCl$ mais qu'il s'agit juste d'une augmentation de la vitesse en présence de sels.

b) Analyse structurale des matériaux

i. Analyses élémentaires

Les résultats des analyses élémentaires des hydrochars obtenus après 24h à $180^\circ C$ sont présentés dans le Tableau 2.2. La teneur en carbone augmente de 40% dans le glucose à environ 60-70% dans les hydrochars tandis que les teneurs en O et H diminuent. Comme vu précédemment, après 24h, les hydrochars obtenus semblent avoir atteints leur composition finale.

Peu de différences existent entre ceux de l'eau et de $NaCl$, en revanche la composition chimique de l'hydrochar obtenu avec NaF est bien plus carbonée et moins oxygénée que les autres.

Tableau 2.2: Analyses élémentaires des carbones hydrothermaux obtenus après carbonisation hydrothermale du glucose. O/C et H/C : ratios atomiques

Echantillon	C(%)	H(%)	O(%)	O/C	H/C
Glucose	40,0	6,7	53,3	1,00	2,00
H_2O -24h-3g	66,4	4,2	27,1	0,31	0,76
$NaCl$ -24h-3g-0,5M	66,4	4,0	30	0,34	0,72
NaF -24h-3g-0,5M	71,0	5,0	23,2	0,25	0,85

i.i. FT-IR et RMN ^{13}C

Les changements se produisant au cours de la carbonisation hydrothermale du glucose ont aussi été observés par deux techniques spectroscopiques : FT-IR et RMN ^{13}C . Les spectres IR (Figures 2.21, 2.22 et 2.23) montrent les mêmes bandes IR, quelles que soient les conditions réactionnelles, ce qui indique que les carbones hydrothermaux possèdent les mêmes groupes fonctionnels de surface.

Les bandes à $3000\text{-}3700\text{cm}^{-1}$ et à 2900cm^{-1} correspondent respectivement, aux vibrations d'élongation des groupes O-H (hydroxyl ou carboxyl) et des C-H aliphatiques. De nouvelles bandes de vibration apparaissent : à 1710cm^{-1} attribuée au C=O (carbonyl, carboxyl, ester ou quinone), et à 1620cm^{-1} et 1513cm^{-1} assignées aux groupes C=C. Elles sont le résultat de réactions de déshydratation, les pics compris entre $1450\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ sont associés aux vibrations de stretching C-O (ester, ether ou hydroxyl) et de torsion (bending) O-H. Les dernières bandes présentes sont celles à $875\text{-}750\text{cm}^{-1}$ qui sont attribuées aux vibrations de torsion hors du plan des C-H insaturés.

- Comparaison à différents temps

Comme le laissaient présager les analyses élémentaires, le temps de résidence du glucose dans la bombe hydrothermale (Figure 2.21) influence le carbone final. En effet, après 24h, l'intensité de la bande à $3000\text{-}3700\text{cm}^{-1}$ diminue tandis que celle des bandes à 1710cm^{-1} , 1600cm^{-1} et 875cm^{-1} augmente. Cette évolution prouve l'aromatisation du produit. A 24h, les carbones hydrothermaux semblent avoir atteint leur composition de surface finale, ce qui est conforme aux observations réalisées pour les analyses élémentaires.

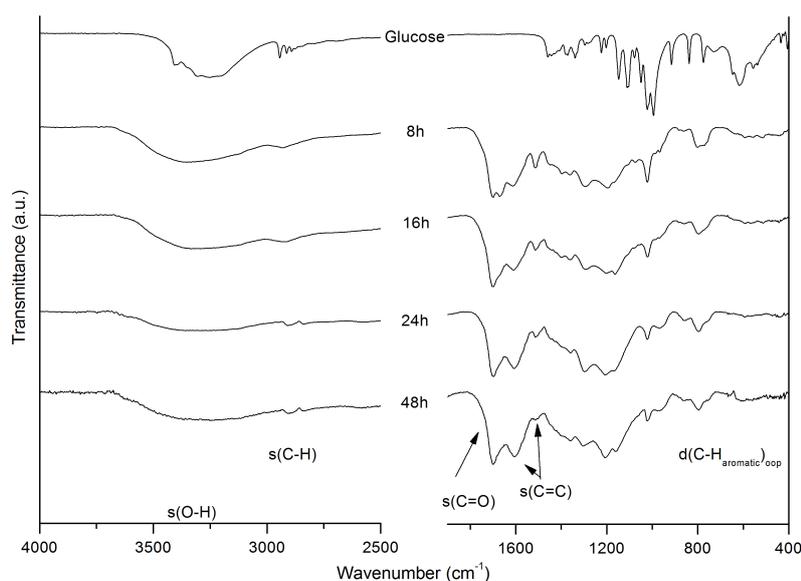


Figure 2.21: FT-IR du glucose et des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du glucose à 180°C après 8h, 16h, 24h et 48h dans l'eau.

- Comparaison à différentes températures

L'augmentation de la température de réaction (Figure 2.22) induit une accélération de la vitesse du processus de carbonisation et de l'aromatisation. Comme avec l'augmentation du temps de réaction, l'intensité de la bande à $3000-3700\text{cm}^{-1}$ diminue avec l'augmentation de la température tandis que celle des bandes à 1710cm^{-1} , 1600cm^{-1} et 875cm^{-1} augmente. Plus la température est élevée et plus l'aromatisation du produit semble importante, cependant on observe de plus grandes différences entre 150°C et 180°C qu'entre 180°C et 220°C . Ces observations sont similaires à celles faites par Sevilla [76] et Li [79].

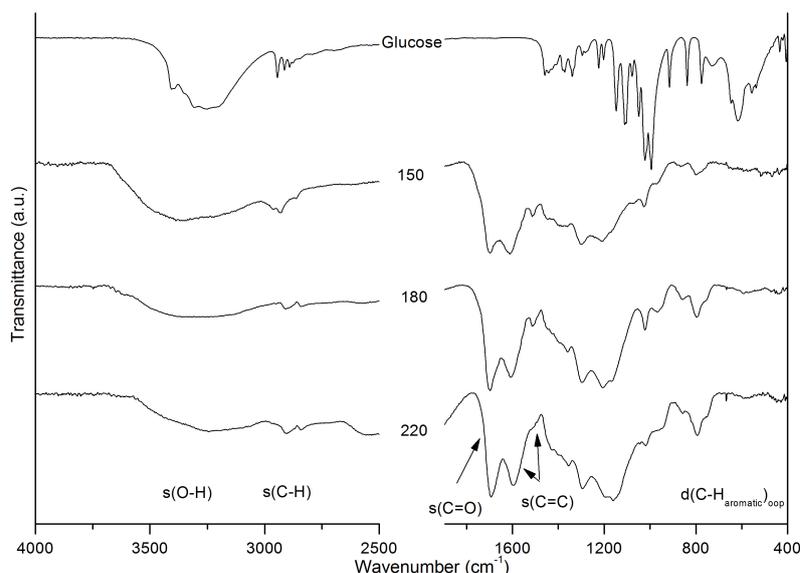


Figure 2.22: FT-IR du glucose et des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du glucose à 150°C , 180°C et 220°C après 24h dans l'eau.

- Comparaison dans différents milieux

En ce qui concerne les différents milieux (Figure 2.23), les carbones hydrothermaux obtenus avec l'eau et NaCl après 24h ont une grande similarité. Qualitativement, le ratio $s(\text{C}=\text{C}) / s(\text{C}=\text{O})$ qui est un bon indicateur de l'état d'aromatisation dans le temps, semble dans ce cas indiquer que le produit obtenu avec NaCl est plus avancé que celui à l'eau. En revanche, NaF paraît ralentir la réaction d'aromatisation du produit, en effet le spectre du produit au NaF est comparable à celui du 16h avec l'eau, ce qui implique que la structure du char formé avec NaF est sans doute différente de celles des chars produits avec l'eau ou NaCl. Ces deux observations sont en accord avec les résultats d'Avola [32].

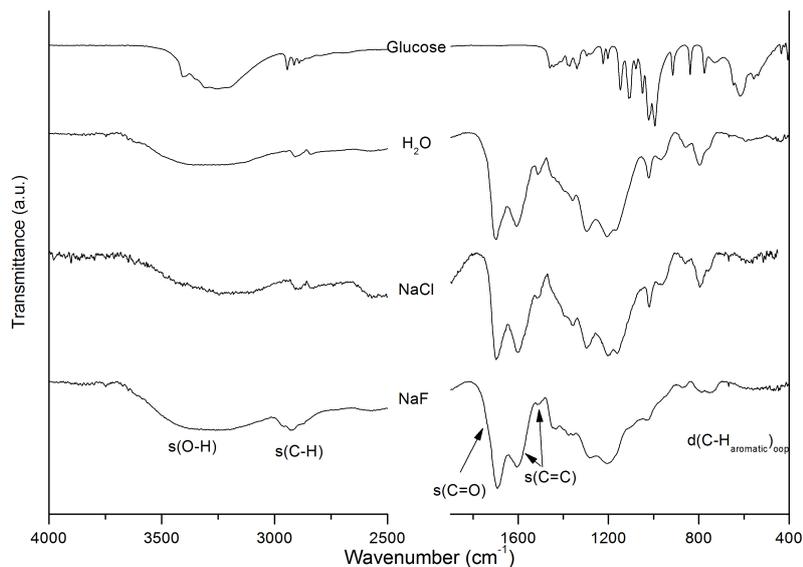


Figure 2.23: FT-IR du glucose et des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du glucose à 180°C après 24h dans l'eau, NaCl(0,5M) et NaF(0,5M).

- RMN ^{13}C

Les spectres RMN ^{13}C obtenus (Figure 2.24) ont été interprétés selon Baccile [167]. Les pics compris entre 0 et 100ppm sont attribués aux atomes de carbone sp^3 avec la présence d'une large distribution d'unités CH_x ($x=1-3$). La région entre 100-160ppm est caractéristique des atomes de carbone sp^2 pour les doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ avec des signaux compris entre 140 et 160ppm, et plus spécifiquement des carbones sp^2 liés à un oxygène $\text{O}-\text{C}=\text{C}$. Dans la région 170-225ppm, les groupes $\text{C}=\text{O}$ des acides carboxyliques (175ppm) ou des cétones-aldéhydes (200-220ppm) résonnent. Ces spectres montrent clairement que la carbonisation est similaire dans les cas de l'eau et du NaCl, tandis que les carbones du NaF sont bien moins aromatisés ce qui confirme les résultats obtenus en IR. La structure des chars obtenus avec NaF est donc bien différente de celles des chars obtenus avec l'eau ou NaCl.

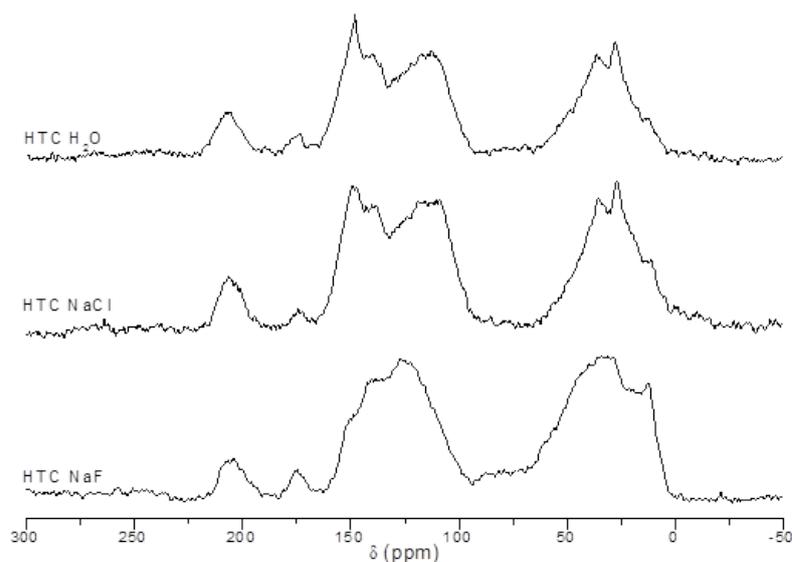


Figure 2.24: RMN ^{13}C du glucose et des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du glucose à 180°C après 24h dans l'eau, $\text{NaCl}(0,5\text{M})$ et $\text{NaF}(0,5\text{M})$.

i.i.i. Adsorption/désorption d'azote

Les hydrochars obtenus à partir de glucose présentent une très faible surface spécifique. L'hydrochar obtenu dans l'eau a une surface de $2\text{m}^2/\text{g}$ (Single Point N_2 résultat identique avec le krypton), pour NaCl $0,3\text{m}^2/\text{g}$ (avec N_2 et $0,17$ avec Kr) et pour NaF $0,8\text{m}^2/\text{g}$ (avec N_2 , l'analyse au Krypton n'ayant pas fonctionné). On ne peut pas commenter les écarts relatifs sur des surfaces aussi faibles pour l'analyse à l'azote. En revanche, pour les surfaces obtenues au krypton, bien que les surfaces obtenues pour l'eau et NaCl diffèrent d'un coefficient de 10, les microsphères obtenues présentent une très faible porosité. Ces résultats sont en accord avec ceux de Sevilla [76] et Aydincak [112] qui montrent de très faibles surfaces spécifiques pour leurs hydrochars obtenus dans l'eau à des températures comprises entre 170°C et 240°C et des temps de réaction compris entre 0,5 et 15h.

i.v. Influence de la température

Les tests effectués à 180°C ont été réalisés dans les mêmes proportions à 150°C et 220°C afin de confirmer les résultats expérimentaux de Li [79] et de regarder si les sels aident à obtenir un solide à une température où normalement rien ne se produit. Les rendements obtenus sont présentés dans le Tableau 2.3.

À 150°C , nous avons obtenu une très faible quantité de carbone pour l'eau ($<1\%$) et NaCl (2%), en revanche avec NaF , nous avons récupéré $0,8\text{g}$ de carbone (rendement de 28%) ce qui correspond au plus haut taux de carbone obtenu avec NaF (comparé aux autres températures).

Tableau 2.3: Rendements obtenus à partir de la HTC du glucose à 150°C, 180°C et 220°C.

rendements (%)	Eau	NaCl (0,5M)	NaF (0,5M)
150°C	0,7	2,0	28,7
180°C	40,6	32,7	26,7
220°C	31,6	38,3	27,0

A 220°C, NaCl permet de récupérer une quantité de carbone supérieure à celle avec l'eau et bien supérieure à celle avec NaF.

On observe que selon le sel, la température n'agit pas de la même façon sur le système. Avec l'eau, une température minimale de 180°C est nécessaire pour obtenir du char, mais qu'une trop forte température entraîne une chute du rendement. Avec NaCl, plus la température augmente, plus le rendement augmente alors qu'avec NaF, du carbone est produit dès 150°C et le rendement n'évolue guère avec la température.

c) Analyse de la morphologie des matériaux

Les poudres des carbones hydrothermaux obtenues ont ensuite été analysées au MEB afin d'obtenir des informations sur leur morphologie.

Les images MEB des hydrochars sont présentées en Figure 2.25 et les diamètres des agrégats des carbones sont comparés en fonction de la concentration initiale en glucose (Figure 2.27), de la concentration initiale en NaCl (Figure 2.28), et du temps de réaction (Figure 2.29). Par analyse d'images sur les clichés MEB, les diamètres de 128 (2^7) particules ont été considérés afin d'être représentatifs.

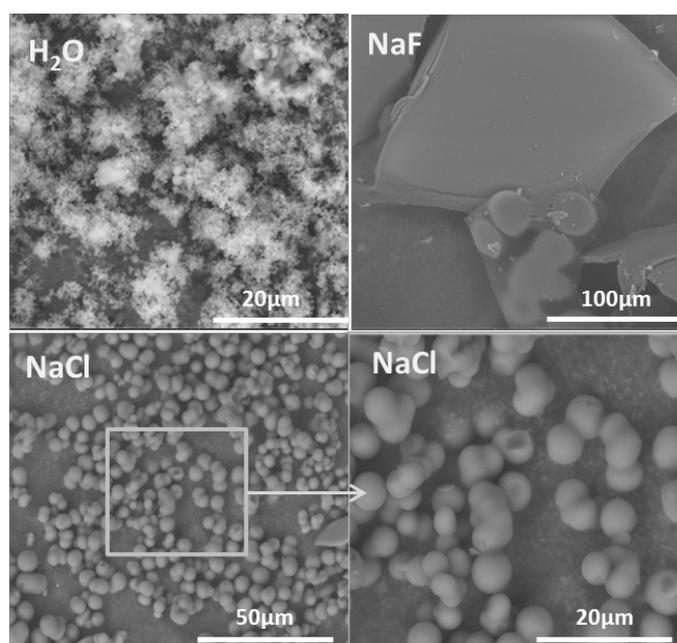


Figure 2.25: Images MEB des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du glucose à 180°C après 24h dans l'eau, NaCl(0,5M) et NaF(0,5M).

La simple addition de NaCl résulte en une augmentation spectaculaire du diamètre des sphères de carbone comparé à celui de celles obtenues avec l'eau ($0,4 (\pm 0,2)\mu\text{m}$ contre $5,1 (\pm 1,7)\mu\text{m}$ pour un temps de réaction de 24h). De plus comme le montre la Figure 2.26, la distribution de la taille des particules dans l'eau a une très faible polydispersité. A l'inverse avec NaCl, la distribution est plus multidisperse. Dans le cas du NaF, l'effet est encore plus important : la morphologie sphérique est perdue au profit de la formation de très larges plaquettes.

L'augmentation de la concentration initiale en glucose (Figure 2.27) dans le cas de l'eau ne semble pas impacter le diamètre des particules. Tandis qu'avec NaCl, la taille des particules semble augmenter.

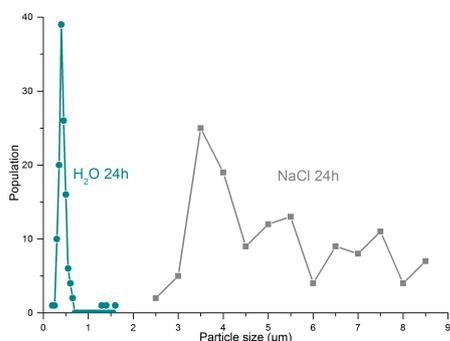


Figure 2.26: Distribution des tailles de particules des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du glucose à 180°C après 24h dans l'eau et NaCl(0,5M).

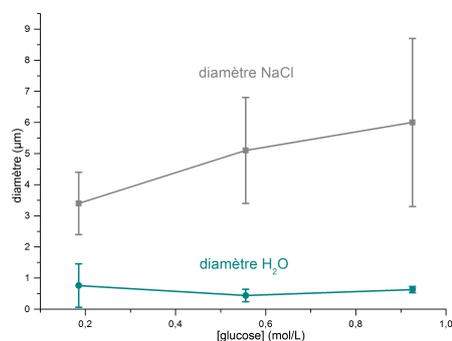


Figure 2.27: Effet de la concentration en glucose sur la taille de sphères de carbone.

Pour la concentration initiale en NaCl (Figure 2.28), la taille des sphères reste constante pour les concentrations comprises entre 0 et 1M. En revanche à une concentration de 2M, la taille des particules semble augmenter.

En ce qui concerne l'influence du temps de réaction (Figure 2.29), dans le cas de l'eau, la taille des particules (augmentation de 0,4 à 0,8μm) semble augmenter avec l'augmentation du temps de résidence. Dans le cas du NaCl, la taille des sphères diminue jusqu'à 24h et augmente à 48h.

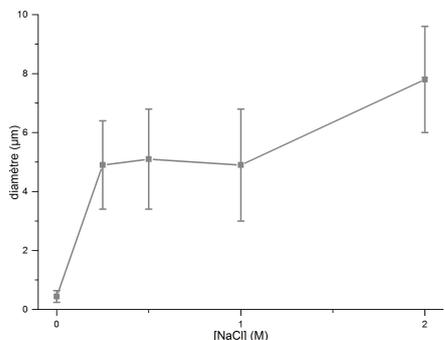


Figure 2.28: Effet de la concentration en NaCl sur la taille de sphères de carbone.

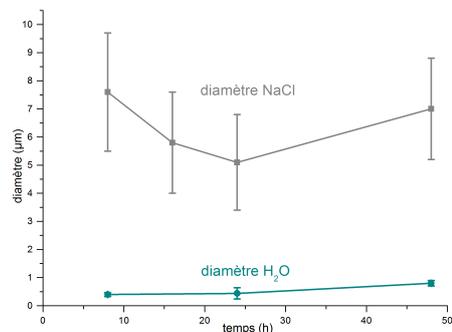


Figure 2.29: Effet du temps de réaction sur la taille de sphères de carbone.

d) Mécanisme

Du point de vue chimique, le mécanisme présenté en Figure 2.30 propose dans un premier temps la production majoritaire de 5-HMF (déshydratation du glucose) qui se transforme d'une part en carbone et d'autre part en acide lévulinique. Le glucose subit aussi une autre réaction, la décarboxylation, en plus d'une déshydratation, qui conduit à la formation de furfural. Ce dernier et le 5-HMF sont consommés au fur et à mesure de leur formation et composent l'hydrochar final. L'acide lévulinique de son côté ne forme pas de carbone et impliquerait la mort du système, c'est pourquoi après 48h, celui-ci est toujours présent en solution.

Afin de mieux appréhender le mécanisme, ces trois molécules ont été testées séparément dans une solution de NaCl (0,5M) pendant 24h. Les tests, les résultats et les images MEB sont détaillés en Annexe B. Il en ressort que les deux premières molécules forment du carbone tandis que l'acide lévulinique n'en produit pas. La molécule présente en solution après 24h de carbonisation hydrothermale pour le 5-HMF est l'acide lévulinique, alors que pour l'acide lévulinique et le furfural, on retrouve en solution la même molécule de départ.

Conformément à ce qui était attendu [168], la présence de NaCl augmente la cinétique de déshydratation du glucose, il semblerait que NaF ait le même effet, même s'il est plus dur de conclure au regard des résultats d'analyses de la phase aqueuse.

Du point de vue physico-chimique, la Figure 2.30 décrit comment au fur et à mesure de la réaction, les polymères formés sont de plus en plus hydrophobes et ont tendance à former des gouttelettes d'huile par séparation de phase. Les réactions de polymérisation se poursuivent à l'intérieur des gouttelettes et finissent par figer le système sous forme d'hydrochar. Pendant toute la phase où ces gouttelettes gardent de la flexibilité, elles peuvent croître par des mécanismes classiques tels que la coalescence ou le mûrissement d'Ostwald. Les cinétiques de ces phénomènes varient à la fois en fonction de la chimie (solubilité des oligomères, rigidité des polymères) mais aussi en fonction du milieu, par exemple, la présence de sels chaotropes ou cosmotropes.

Au bilan, les sels que nous avons ajouté semblent impacter plus la physico-chimie que la chimie, ainsi à temps de réaction égal, la présence de NaCl et NaF accélèrent le mécanisme de croissance des gouttelettes si bien qu'au moment où la polymérisation fige le système, on obtient des gouttelettes de grande taille dans le cas de NaCl et un système totalement ségrégué dans le cas du NaF.

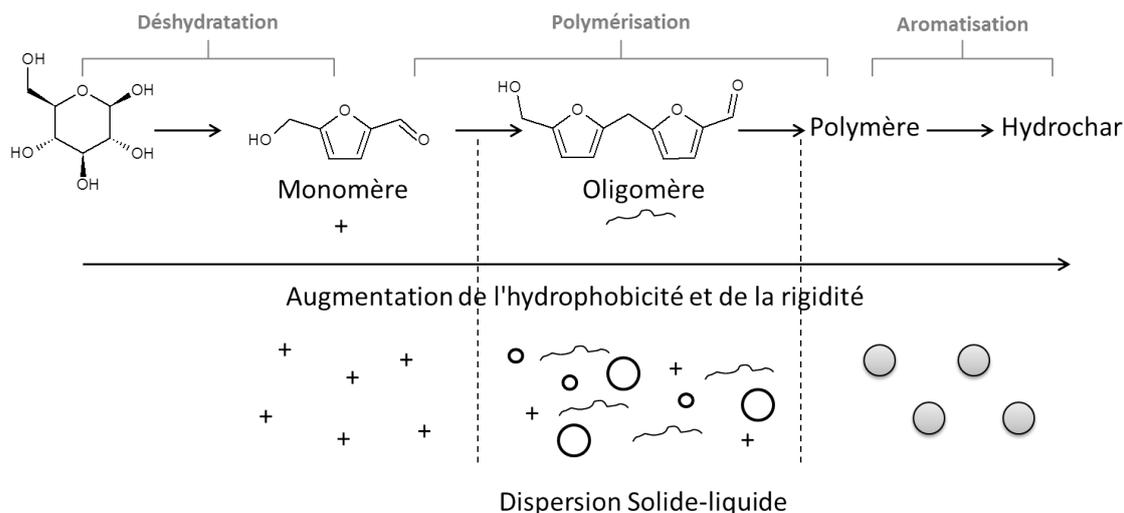


Figure 2.30: Processus réactionnel supposé de la HTC du glucose.

2.1.4 Influence d'un mélange de deux sels antagonistes

Au vu des résultats obtenus avec NaCl et NaF, l'idée a été de mélanger ces deux sels (0,5M) à différents ratios afin d'observer si l'ajout de NaF (obtention de grandes plaques) dans un milieu contenant du NaCl permettait d'augmenter la taille des sphères.

a) Rendement, compositions élémentaires et COT

Afin d'étudier l'influence du mélange de sels NaF-NaCl à différents ratios, les échantillons ont été traités pendant 24h à 180°C à un ratio liquide/solide de 10 à des pourcentages en NaCl (complétés par NaF) de 0%, 50%, 70%, 83%, 90%, 95%, 97,5% et 100%.

La Figure 2.31 présente le rendement en solide et les teneurs élémentaires observés en fonction du ratio NaF-NaCl. Le premier test réalisé (un ratio de 1 :1), montre que mis à part une légère différence sur la teneur en oxygène, les résultats obtenus sont similaires à ceux du NaF seul. Les tests qui ont suivi ont donc été réalisés à des ratios excédentaires en NaCl. Excepté le 100% de NaCl, l'augmentation de la quantité de NaCl provoque l'augmentation des rendements jusqu'à 97,5% en NaCl et des teneurs en carbone jusqu'à 90% en NaCl. Au-delà de 90% en NaCl, le très fort rendement en hydrochars entraîne de faibles teneurs en carbone et de hautes teneurs en oxygène (de l'ordre de la teneur en oxygène dans le glucose). Entre 70 et 90% en NaCl, la teneur en oxygène a atteint un plateau autour de 27%. La teneur en hydrogène quant à elle diminue de 6% à 4% pour des ratios allant de 1 :1 à 0 :1.

La Figure 2.32 présente le carbone organique total. Celui-ci est composé de trois parties :

- un COT aux alentours de 12g/L pour les sels purs et le mélange 1 :1
- une faible valeur (<3g/L) pour le ratio 3 :7
- et un plateau autour de 5-6g/L pour les mélanges allant de 80 à 97,5%.

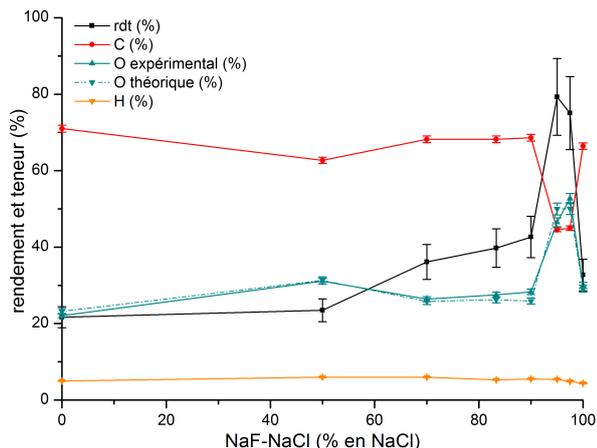


Figure 2.31: Influence du mélange de sels NaCl-NaF sur le rendement et les teneurs élémentaires (glucose, $L/S=10$, 180°C , 10bars, 24h).

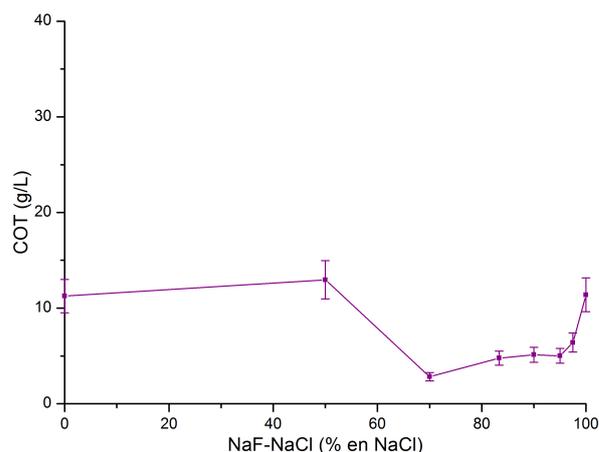


Figure 2.32: Influence du mélange de sels NaCl-NaF sur le carbone organique total (glucose, $L/S=10$, 180°C , 10bars, 24h).

En ce qui concerne l'analyse des molécules, comme pour NaF, les chromatogrammes n'indiquaient la présence d'aucune molécule.

En conclusion, quatre ratios se détachent un peu du lot : 70%, 83%, 90% et 100%, en matière de rendement et de teneurs élémentaires.

b) Analyse de la morphologie des hydrochars

Les images MEB des hydrochars sont présentées en Figure 2.33. L'hydrochar obtenu pour un ratio 1 :1 (50% de NaCl) a une morphologie similaire à celle du NaF, dès 70%, la morphologie sphérique commence à réapparaître avec encore la présence de quelques plaquettes. A partir de 83%, la morphologie de l'hydrochar est totalement sphérique. Afin d'évaluer l'influence des différents ratios, les diamètres des particules ont aussi été déterminés en mesurant le diamètre de 128 (2^7) particules sur les images MEB des 83%, 90%, 95% (Figure 2.34 pour la distribution et Figure 2.35 pour les diamètres et écart-types). L'image 97,5% n'a pu être analysée par manque de particules.

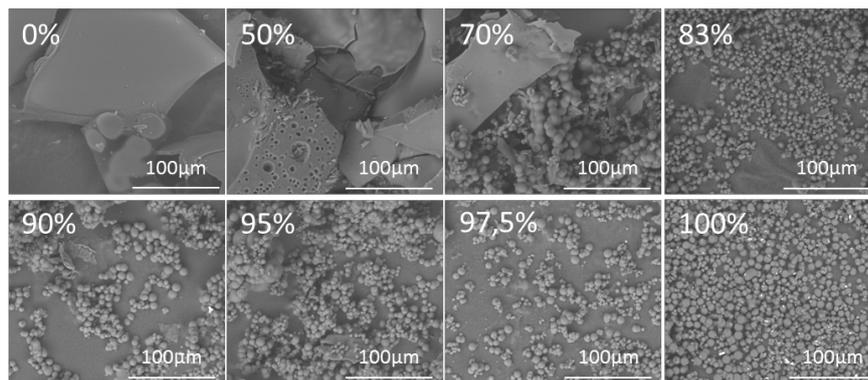


Figure 2.33: Images MEB des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du glucose à 180°C après 24h dans NaF et NaCl à différents ratios (donnés en % de NaCl).

Comme le montrent, les Figures 2.34 et 2.35, le meilleur compromis entre la taille des particules et leur distribution est l'hydrochar obtenu avec 83% de NaCl ($5,3 (\pm 0,9)\mu\text{m}$). En effet la taille des particules du 90% est inférieure à celle du 83% et bien que la taille des particules du 95% soit la plus grande, sa distribution est plus élevée.

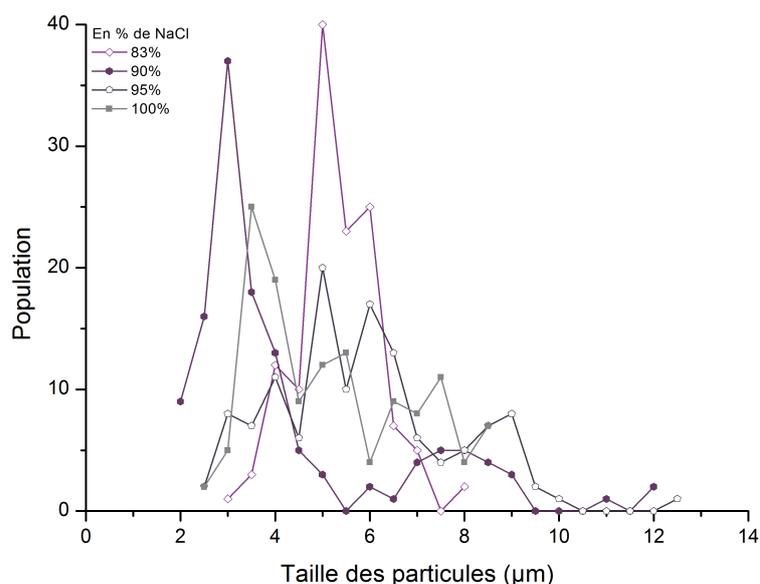


Figure 2.34: Distribution des tailles de particules des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du glucose à 180°C après 24h dans l'eau et NaCl(0,5M).

Le mélange de sels NaF-NaCl nous a donc permis d'obtenir un hydrochar (83% NaCl) avec une taille de particules légèrement supérieure à celle du NaCl seul ($5,3\mu\text{m}$ vs $5,1\mu\text{m}$) et nous a surtout permis d'obtenir un matériau plus uniforme (moins polydisperse).

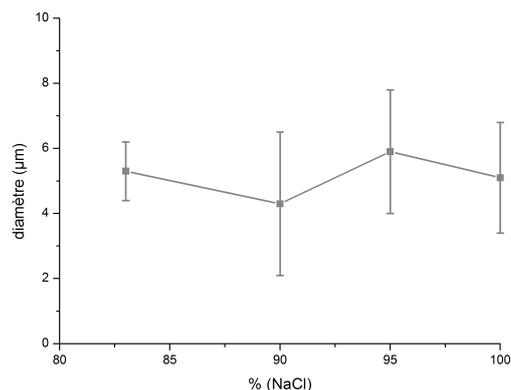


Figure 2.35: Diamètre et écart-type des hydrochars en fonction du ratio en NaCl.

2.1.5 Influence des autres sels

Afin d'observer l'influence des cations, le sodium étant un alcalin, les alcalins Li, Cs et H ont été choisis. Les sels LiCl, CsCl et l'acide HCl ont donc été testés. De la même façon pour les anions, le fluor et le chlore étant des halogènes, l'iodure de sodium a été choisi pour compléter la série. Et afin de d'avoir un pendant à l'acide HCl, la base NaOH a elle aussi été testée.

Ainsi, les échantillons ont été traités pendant 24h à 180°C à un ratio liquide/solide de 10 en présence des sels : LiCl, CsCl, NaI et des acides-bases HCl et NaOH à des concentrations de 0,5M.

a) Analyses sur le solide

i. Rendement et compositions

Dans le cas des cations, le rendement ainsi que le taux de carbone sont influencés dans un sens opposé (Figure 2.36). Tandis que le rendement augmente avec l'augmentation de la taille des cations, le taux de carbone lui diminue. Si l'on regarde le ratio atomique O/C avec les valeurs théoriques en oxygène, ce ratio augmente avec l'augmentation de la taille des cations, ce qui est conforme avec l'augmentation apparente du rendement. Une autre explication à l'augmentation de ce dernier est l'adsorption des cations sur l'hydrochar, ce qui est confirmé par l'augmentation du taux de cendres présenté en Figure 2.37. Cette augmentation prouve l'adsorption des cations sur les hydrochars qui se comportent comme des charbons activés.

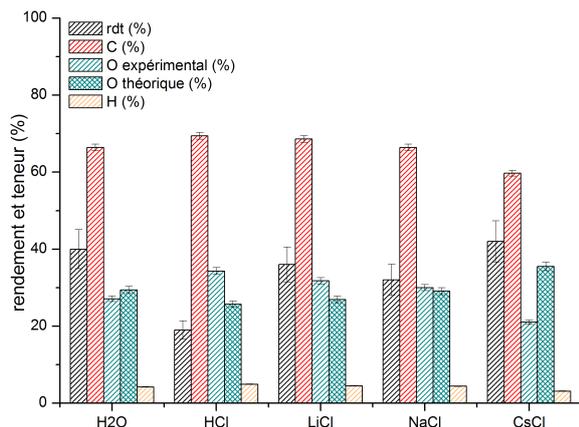


Figure 2.36: Rendement et teneurs élémentaires en fonction des cations (glucose, $L/S=10$, 180°C , 10bars, 24h).

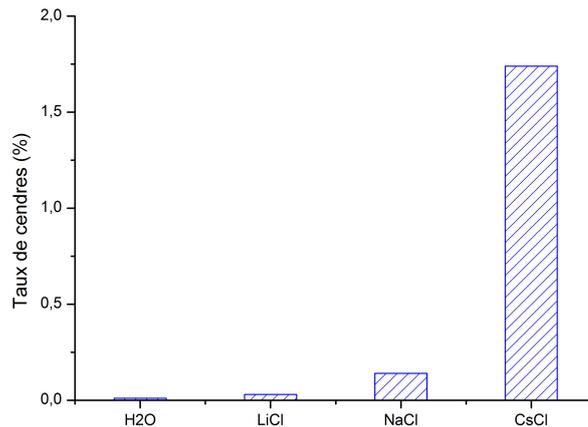


Figure 2.37: Taux de cendres en fonction des cations (glucose, $L/S=10$, 180°C , 10bars, 24h).

Comme déjà montré par Avola et al. [32], l'influence des anions sur les réactions hydrothermales est plus forte que celle des cations (Figure 2.38). Et dans notre cas, l'évolution du rendement et des teneurs élémentaires ne peut être attribuée à de hauts taux de cendres (Figure 2.39). En fait, il apparaît que l'emploi de sels basiques résulte en une diminution significative du ratio O/C indiquant une forte déshydratation des produits.

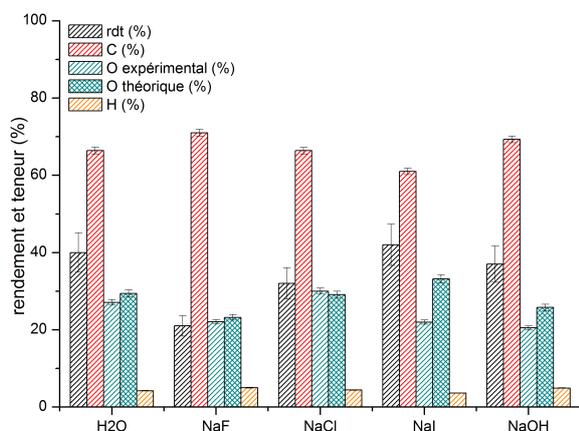


Figure 2.38: Rendement et teneurs élémentaires en fonction des anions (glucose, $L/S=10$, 180°C , 10bars, 24h).

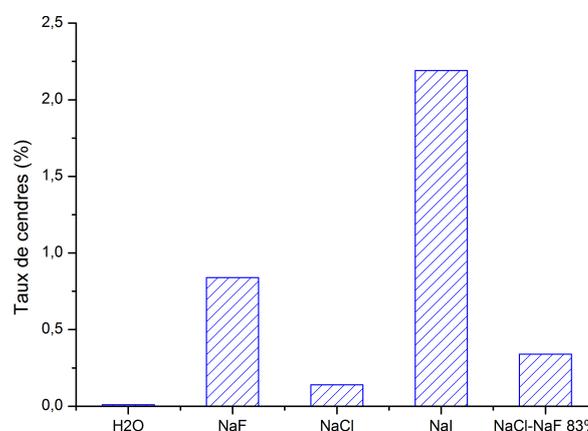


Figure 2.39: Taux de cendres en fonction des anions (glucose, $L/S=10$, 180°C , 10bars, 24h).

Comme le montre le diagramme de Van Krevelen présenté en Figure 2.40, l'addition de sels aux solutions de carbonisation hydrothermale influence significativement la composition élémentaire (ratio atomique O/C variant de 0,2 à 0,4 et H/C de 0,8 à 1). Par ailleurs, la principale réaction qui se produit est une réaction de déshydratation.

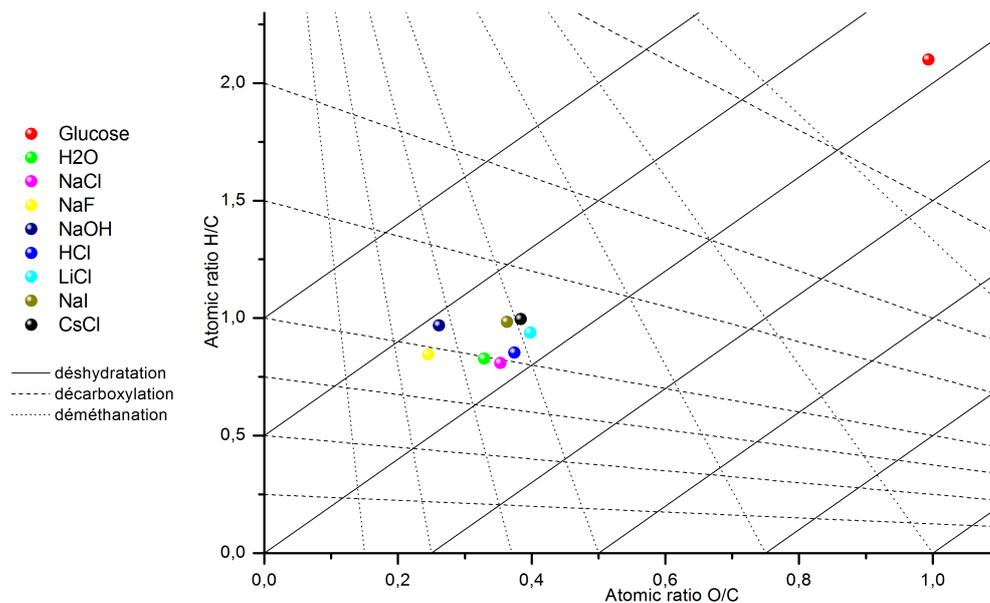


Figure 2.40: Diagramme de Van Krevelen du glucose et des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du glucose à 180°C après 24h dans différents milieux.

i.i. Morphologie des carbones

Comme énoncé dans le paragraphe précédent, l'influence des anions est plus évidente que celle des cations. En effet, dans le cas des cations, la taille des particules ne change pas significativement. Elle est en moyenne de 5 μm (Figure 2.41). A l'inverse, les anions influencent la morphologie (sphères pour NaCl, NaI, NaOH et plaquettes pour NaF) et la taille (Figure 2.42). Les images MEB des différents hydrochars sont présentées en Annexe C.

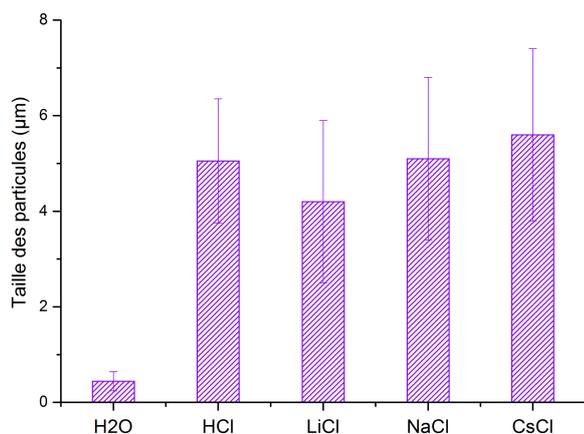


Figure 2.41: Taille des sphères de carbone en fonction des cations (glucose, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

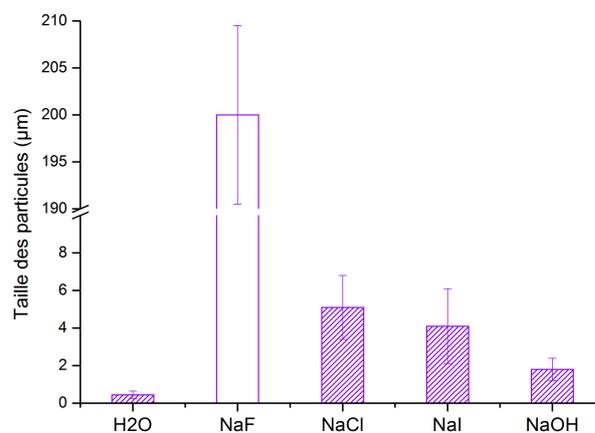


Figure 2.42: Taille des agrégats (sphères, plaquettes) de carbone en fonction des anions (glucose, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

b) Analyses sur la phase liquide

En ce qui concerne l'analyse de la phase liquide (Figures 2.43 et 2.44), l'utilisation de sels entraîne dans tous les cas, l'augmentation de la vitesse de réaction. En effet à part dans le cas de l'eau, la seule molécule restante en solution après 24h est l'acide lévulinique. Mis à part dans le cas du HCl, les solutions ont atteint un COT final similaire de l'ordre de 10-11g/L. Dans le cas des cations, il semblerait que plus la taille des cations augmente, plus la quantité d'acide lévulinique diminue. Pour les anions, les solutions contenant du NaF et du NaOH ne contiennent pas de molécules détectables.

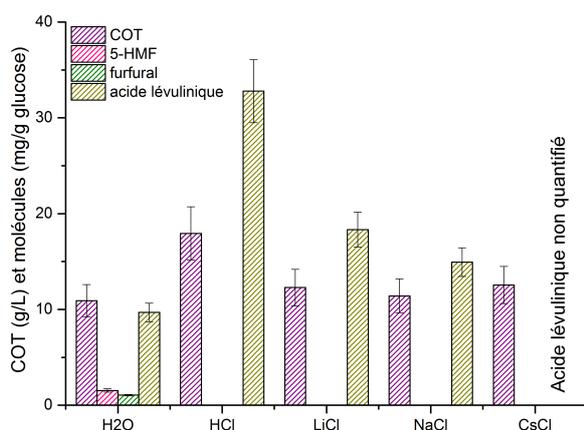


Figure 2.43: Carbone organique total et quantité de molécules en fonction des cations (glucose, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

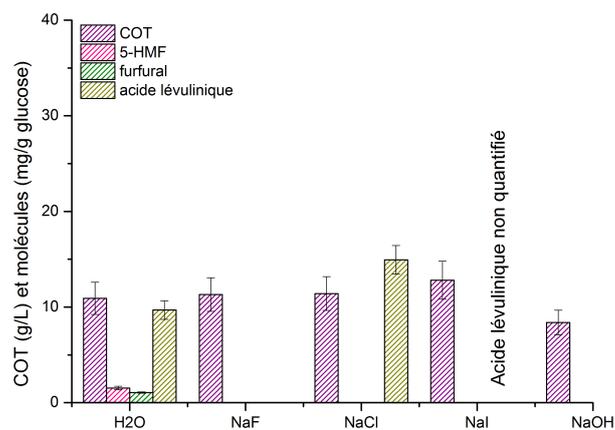


Figure 2.44: Carbone organique total et quantité de molécules en fonction des anions (glucose, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

2.1.6 Conclusion

Au cours de cette étude, l'influence de différents paramètres sur la carbonisation hydrothermale du glucose a été étudiée. Les expériences ont mis en évidence l'influence du temps, de la température et de l'agitation sur la HTC. Ces deux derniers entraînent l'augmentation de la vitesse de la réaction, tout comme l'ajout de sels. En ce qui concerne l'effet du temps de réaction, nous avons pu observer que la composition finale aussi bien de la phase solide que de la phase liquide prend 24h dans le cas de l'eau et 16h dans le cas des deux premiers sels testés. Le NaF permet aussi la HTC du glucose à plus basse température (150°C). L'eau et NaCl nécessitent une température de 180°C pour que la carbonisation se produise.

Concernant la composition élémentaire des hydrochars, les compositions de ceux obtenus à l'eau et à NaCl (et autres sels sauf NaF) sont proches tandis que pour NaF, l'hydrochar est composé de plus de carbone et de moins d'oxygène. Cette analyse est confirmée par l'infrarouge et la RMN qui montrent une grande similarité des spectres des hydrochars

obtenus avec de l'eau pure et avec l'addition de NaCl, et une plus faible aromatisation dans le cas du NaF. Par ailleurs, la principale réaction qui se produit est une réaction de déshydratation.

En ce qui concerne les produits chimiques obtenus, aucun produit n'a été identifié dans le cas du NaF, tandis que pour l'eau et NaCl, trois produits ont été identifiés, deux qui sont consommés au fur et à mesure de la réaction (le 5-Hydroxyméthylfurfural et le furfural) et un (l'acide lévulinique) qui apparaît plus tard dans la réaction mais qui lui n'est pas consommé. L'unique différence entre l'eau et le NaCl est une cinétique plus rapide en présence de sel.

Les analyses du solide et notamment de leur morphologie ont montré que les hydrochars préparés à partir d'eau et des sels excepté NaF ont une morphologie sphérique tandis que ceux préparés à partir de NaF sont formés de plaquettes. L'addition de NaCl comme des autres sels résulte en l'augmentation plus ou moins forte du diamètre des sphères avec une polydispersité plus ou moins large. Cette partie a abouti au dépôt d'un brevet [169]. L'hydrochar qui correspond au meilleur compromis entre les teneurs élémentaires, la taille des particules et leur distribution est l'hydrochar obtenu avec un mélange de sels NaF-NaCl de 83% en NaCl. Au sujet de la différence d'impact entre les cations et les anions, les résultats d'Avola et al. [32] ont été confirmés, à savoir que l'influence des anions sur les réactions hydrothermales est plus important que celui des cations.

Ces observations sont récapitulées dans le Tableau 2.1.6 qui montre l'impact des différents paramètres sur les compositions élémentaires, les molécules et la morphologie des hydrochars obtenus lors de la HTC du glucose.

Pour conclure, les divers paramètres testés ont entraîné une importante modification de la morphologie ce qui résulte en le changement des propriétés mécaniques des hydrochars obtenus. En ce qui concerne les compositions élémentaires et les molécules en solution, elles ont été plus faiblement impactées par ces différents paramètres que la morphologie.

Cette partie nous a donc permis de démontrer que le temps, la température et l'ajout de catalyseur, étaient les paramètres sur lesquels il sera possible de jouer dans la suite de l'étude.

Tableau 2.4: Conclusion sur la HTC du glucose.

	compositions élémentaires	molécules	morphologie	commentaires		
Temps	diminution ratios atomiques O/C et H/C	5-HMF (présent entre 4h et 24h)	sphères	Après 24h, compositions finales des hydrochars et de la phase liquide atteintes		
		Furfural (présent entre 8h et 24h)				
		Acide lévulinique (à partir de 8h)				
		5-HMF (présent à 150°C > 180°C)				
Température	diminution ratios atomiques O/C et H/C	Furfural (présent à 150°C < 180°C)	-	Avec l'eau une température minimale de 180°C est nécessaire		
		Acide lévulinique (présent à 180°C > 220°C)				
		Furfural (quantité < sans agitation)				
Agitation	diminution ratios atomiques O/C et H/C	Acide lévulinique (quantité < sans agitation)	-	-		
milieux						
NaCl (0,5M)	compositions finales similaires à celles obtenues avec l'eau	5-HMF (présent entre 4h et 16h) Furfural (présent entre 4h et 16h) Acide lévulinique (à partir de 4h)	sphères de taille supérieure d'un facteur 13 p/r à l'eau	En 16h, compositions finales atteintes Accélération de la cinétique Accentue réactions de déshydratation et d'aromatisation En 16h, compositions finales atteintes Accélération de la cinétique Accentue réaction de déshydratation Abaisse la température (150°C)		
					pas de molécules détectées	
						plaques
NaF (0,5M)	diminution ratios atomiques O/C et H/C par rapport à l'eau	pas de molécules détectées	plaques	-		
NaCl-NaF	meilleur compromis pour un hydrochar en termes de compositions élémentaires et taille des particules obtenu avec un pourcentage en NaCl de 83%					
Influence des cations	augmentation ratio O/C avec augmentation de la taille des cations	Acide lévulinique	sphères	Cations adsorbés par hydrochars		
Influence des anions	augmentation ratio O/C avec augmentation de la taille des anions	Acide lévulinique avec NaCl et NaI	sphères dont taille diminue (NaCl>NaI>NaOH) plaques (NaF)	-		

2.2 Cellulose

Comme expliqué précédemment, la cellulose est une macromolécule formée d'unités monomères de glucose. La question qui se pose alors est de savoir si la cellulose se dépolymérise par hydrolyse en glucose puis carbonise ou s'il existe un mécanisme de carbonisation propre à la cellulose.

La cellulose utilisée (Sigma Aldrich) est une cellulose relativement pure comparée à celles obtenues lors de la fabrication de la pâte à papier. Afin d'étudier l'influence des trois milieux sur la cellulose, les échantillons ont été traités pendant : 24h, 48h, 72h et 96h à 180°C à un ratio liquide/solide de 10 et à des concentrations en NaCl et NaF de 0,5M.

2.2.1 Analyse des phases liquides

a) Carbone Organique Total

La teneur initiale en carbone est de 42,3g/L (teneur en carbone dans la cellulose de départ). Les valeurs des COT obtenues pour les différentes solutions sont reportées sur la Figure 2.45 en fonction du temps. La teneur en carbone diminue avec le temps, dès 24h, un plateau est atteint pour les trois systèmes à des teneurs comparables, de l'ordre de 8-9g/L.

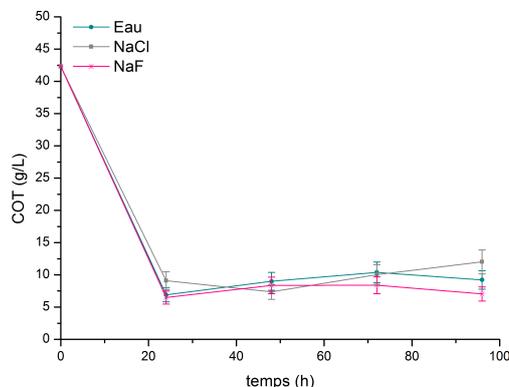


Figure 2.45: Concentration expérimentale en Carbone Organique Total en fonction du temps de réaction à 180°C pour H₂O, NaCl et NaF (cellulose, L/S=10, 180°C, 10bars).

b) GC-MS

Comme observé précédemment, les solutions avec NaF ne présentent aucun produit détectable par GC-MS. Les solutions à l'eau (Figure 2.46 gauche) contiennent du furfural en faible quantité jusqu'à 72h et de l'acide lévulinique qui n'apparaît qu'après 48h et dont la quantité augmente avec le temps de résidence. Les solutions au NaCl (0,5M) (Figure 2.46 droite) ne contiennent que de l'acide lévulinique, celui-ci est formé dès 24h et semble atteindre un palier après 72h aux alentours de 20mg/g cellulose.

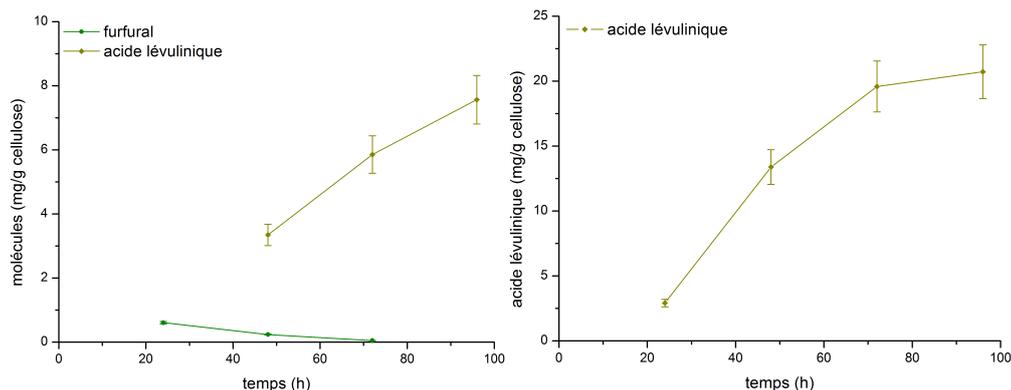


Figure 2.46: Quantité (mg/g cellulose) d'acide lévulinique (jaune) et furfural (olive), en fonction du temps pour H₂O (gauche) et NaCl (droite) (cellulose, L/S=10, 180°C, 10bars).

Ainsi, il est à noter que pour le COT, un plateau est atteint dès 24h de réaction aux alentours de 8-9g/L pour les trois milieux (valeurs similaires à celles obtenues pour le glucose). En ce qui concerne la GC-MS, il ne reste en solution plus que de l'acide lévulinique avec NaCl comme lors de la HTC du glucose, sa quantité semble se stabiliser après 72h de réaction. Pour l'eau, du furfural est encore présent certes en faibles quantités jusqu'à 48h et l'acide lévulinique n'apparaît qu'après 48h de réaction (soit bien plus tard que lors de la HTC du glucose).

2.2.2 Analyse des matériaux

a) Rendement

L'ajout de sels entraîne une baisse plus ou moins importante du rendement en hydrochar de la cellulose (Figure 2.47). Dès 48h, des paliers semblent être atteints autour de 60% pour l'eau, 57% pour NaF et 40% pour NaCl.

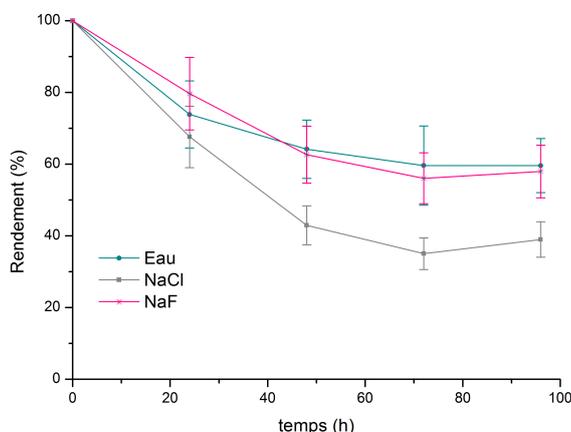


Figure 2.47: Rendement en hydrochars obtenus à partir de cellulose en fonction du temps de réaction à 180°C pour H₂O, NaCl et NaF (cellulose, L/S=10, 180°C, 10bars).

b) Analyses élémentaires

Les résultats des analyses élémentaires en carbone des hydrochars obtenus après 24h à 180°C sont présentés en Figure 2.48. Dans le cas de l'eau et du NaF, la teneur en carbone n'augmente que très légèrement en passant de 42,3% dans la cellulose à environ 50% dans les hydrochars tandis que pour NaCl celle-ci augmente jusqu'à plus de 62%.

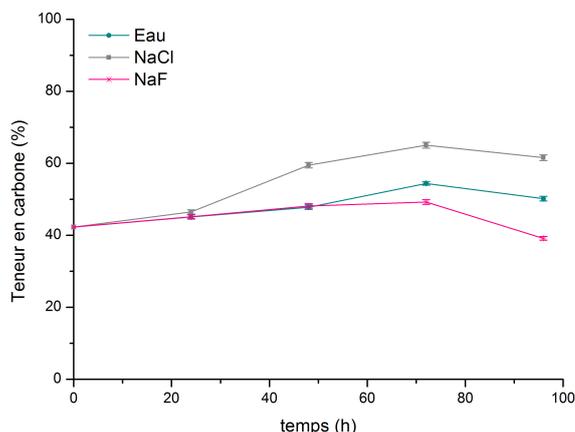


Figure 2.48: Analyses élémentaires en carbone des hydrochars obtenus à partir de cellulose en fonction du temps de réaction à 180°C pour H_2O , NaCl et NaF (cellulose, L/S=10, 180°C, 10bars).

c) FT-IR

Les changements se produisant au cours de la carbonisation hydrothermale de la cellulose ont aussi été observés par FT-IR. Les spectres IR (Figures 2.49, 2.50, 2.51 et Annexe D pour les temps intermédiaires) montrent les mêmes bandes IR que celles des hydrochars du glucose :

- bandes à 3000-3700 cm^{-1} : vibrations d'élongation des groupes O-H (hydroxyl)
- bandes à 2900 cm^{-1} : C-H aliphatiques
- bandes à 1710 cm^{-1} : C=O (carbonyl, carboxyl, ester ou quinone)
- bandes à 1620 cm^{-1} et 1513 cm^{-1} : groupes C=C
- bandes à 1450-1000 cm^{-1} : vibrations d'élongation C-O (ester, ether ou hydroxyl) et de torsion (bending) O-H
- et bandes à 875-750 cm^{-1} qui sont attribuées aux C-H aromatiques.

i. Influence du temps

De la même façon que pour les hydrochars de glucose, le temps de résidence de la cellulose dans la bombe hydrothermale (Figure 2.49) influence le carbone final, néanmoins il faut attendre un temps assez long (48h) pour observer les premiers changements. En effet, après

48h, de nouvelles bandes apparaissent à 1710cm^{-1} et 1600cm^{-1} . Dès 72h, l'intensité de la bande à $3000\text{-}3700\text{cm}^{-1}$ diminue tandis que celle des bandes à 1710cm^{-1} et 1600cm^{-1} augmente. Ces deux dernières montrent l'état d'aromatisation de l'hydrochar, et on observe qu'avec le temps le ratio $s(\text{C}=\text{C})(1600\text{cm}^{-1}) / s(\text{C}=\text{O})(1710\text{cm}^{-1})$ augmente ce qui prouve l'aromatisation de l'hydrochar.

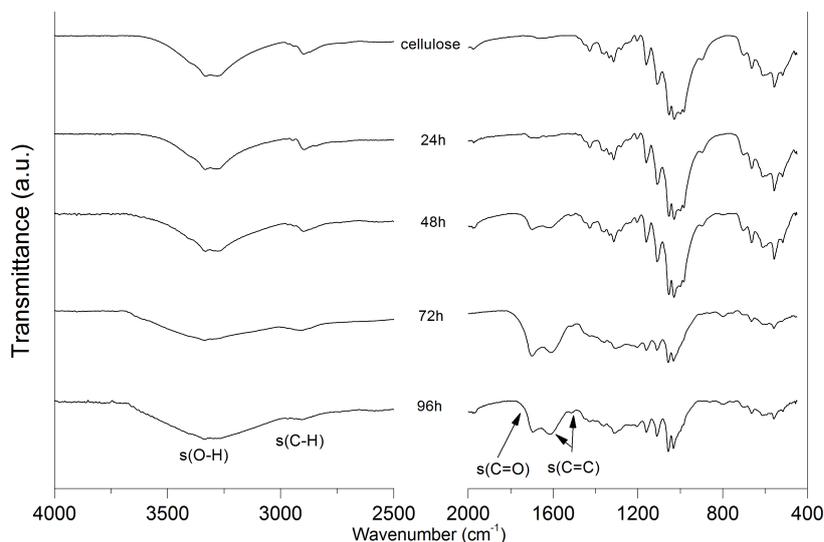


Figure 2.49: FT-IR de la cellulose et des carbones hydrothermaux obtenus par HTC de la cellulose à 180°C après 24h, 48h, 72h et 96h dans l'eau.

i.i. Influence du milieu après 24h

En ce qui concerne les différents milieux (Figure 2.50), les carbones hydrothermaux obtenus avec NaCl après 24h semblent être légèrement plus avancés que dans le cas de l'eau pour les nouvelles bandes à 1710cm^{-1} et 1600cm^{-1} .

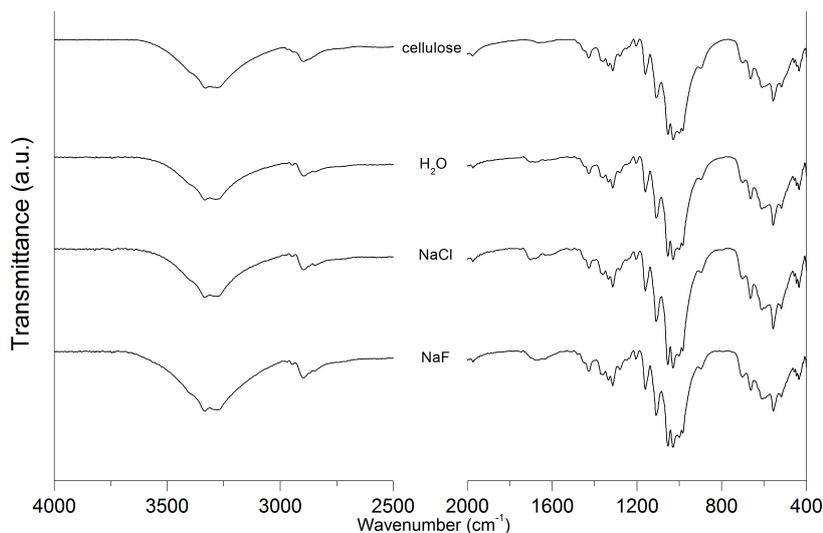


Figure 2.50: FT-IR de la cellulose et des carbones hydrothermaux obtenus par HTC de la cellulose à 180°C après 24h dans l'eau, NaCl(0,5M) et NaF(0,5M).

i.i.i. Influence du milieu après 96h

Après 96h (Figure 2.51), les carbones hydrothermaux obtenus avec l'eau et NaCl ont une grande similarité et mettent en évidence la disparition des bandes à 2900cm⁻¹ caractéristiques des C-H aliphatiques et une augmentation des nouvelles bandes à 1710cm⁻¹ et 1600cm⁻¹ qui indiquerait la formation de doubles liaisons carbone-carbone ou carbone-oxygène dans le carbone final. Par contre, le spectre du produit au NaF ressemble à celui de la cellulose avec la présence de deux bandes supplémentaires vers 1710cm⁻¹ et 1600cm⁻¹ qui sont confondues.

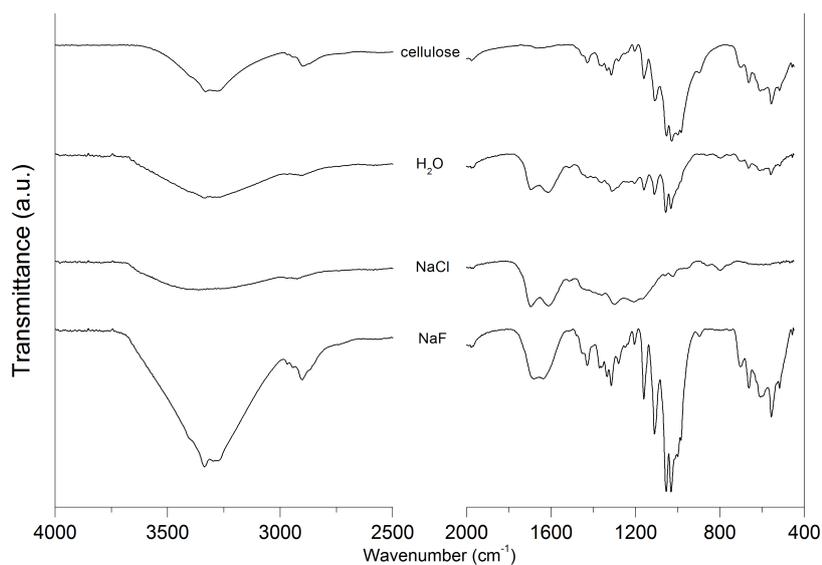


Figure 2.51: FT-IR de la cellulose et des carbones hydrothermaux obtenus par HTC de la cellulose à 180°C après 96h dans l'eau, NaCl(0,5M) et NaF(0,5M).

d) Influence de la température et de l'agitation

Afin d'observer l'influence de la température sur les carbones sachant qu'à 180°C peu de modifications s'opèrent, les tests ont été réalisés pendant 24h à 220°C à un ratio liquide/solide de 10 et à des concentrations en NaCl et NaF de 0,5M.

Quel que soit le milieu, l'augmentation de la température induit une diminution du rendement et donc une augmentation de la teneur en carbone. Tandis que les teneurs en oxygène et hydrogène diminuent. En revanche l'agitation entraîne une augmentation du rendement et donc une diminution de la teneur en carbone (Figure 2.52). Les teneurs en oxygène et en hydrogène augmentent quant à elles avec l'agitation.

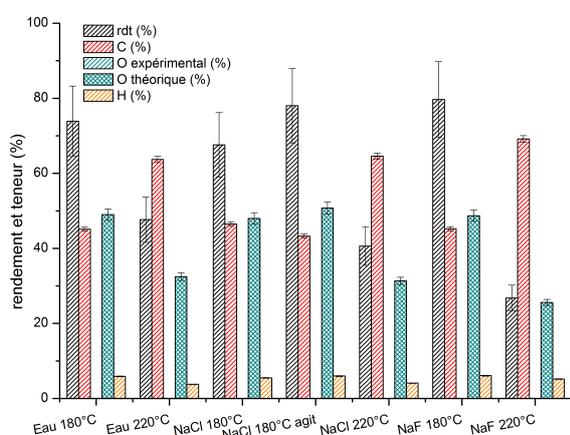


Figure 2.52: Influence de la température et de l'agitation pendant 24h sur le rendement et les teneurs élémentaires (cellulose, L/S=10, 24h).

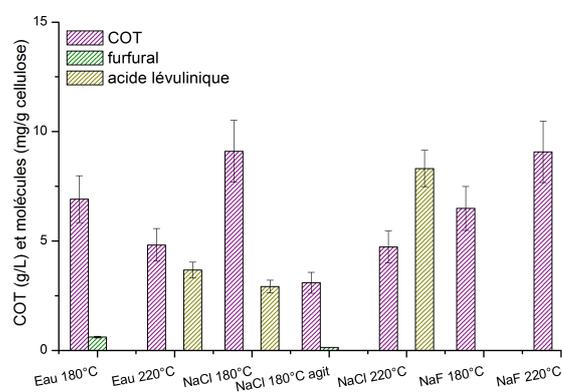


Figure 2.53: Influence de la température et de l'agitation pendant 24h sur le carbone organique total et la quantité de molécules (cellulose, L/S=10, 24h).

La Figure 2.53 présente le carbone organique total (COT) et la quantité de molécules en solution (mg/g de cellulose). Pour la cellulose, l'augmentation de la température conduit à une plus forte concentration de carbone en solution pour NaF et une plus faible pour l'eau et NaCl. L'agitation entraîne elle-aussi une baisse de la quantité de carbone en solution. En ce qui concerne les molécules en solution, pour l'eau à 180°C, la réaction étant encore en cours (Rappel : les changements ne se produisant qu'après 48h) le furfural est la seule molécule présente tandis qu'à 220°C la réaction de carbonisation semble toucher à sa fin par la présence en solution d'acide lévulinique. Pour NaCl, à 180°C la réaction est déjà bien avancée, l'acide lévulinique étant seul en solution, l'augmentation de la température fait accroître sa quantité en solution, en revanche pour l'agitation, le furfural est la seule molécule en solution mais en très faible quantité.

Comme après 96h à 180°C (cf. Figure 2.51), les carbones hydrothermaux obtenus avec l'eau et NaCl à 220°C (Figure 2.54) ont une grande similarité et mettent en lumière la disparition des bandes à 3000-3700cm⁻¹ et 2900cm⁻¹ caractéristiques respectivement des O-H et des C-H aliphatiques et de l'apparition de nouvelles bandes à 1710cm⁻¹, 1600cm⁻¹ et 875-

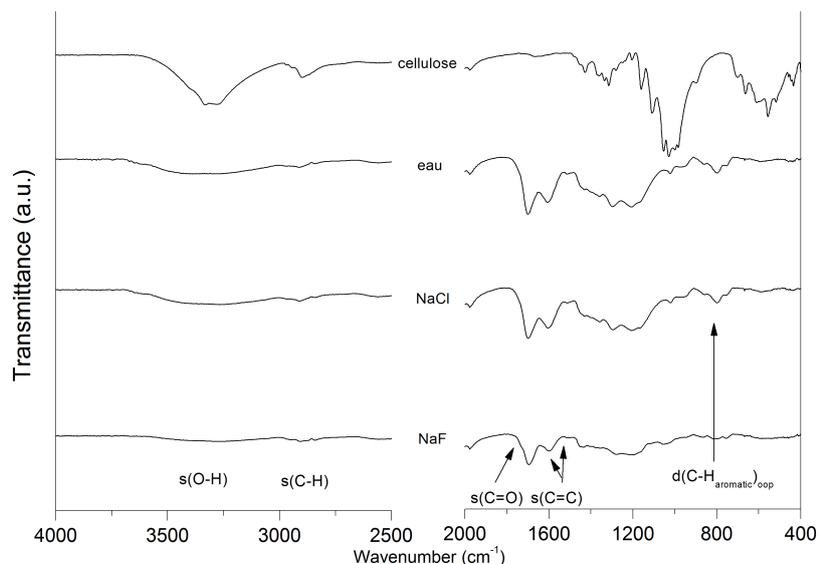


Figure 2.54: FT-IR de la cellulose et des carbones hydrothermaux obtenus par HTC de la cellulose à 220°C après 24h dans l'eau, NaCl(0,5M) et NaF(0,5M).

750cm⁻¹ qui indiquerait l'aromatisation du carbone final. Pour NaF, le spectre présente la disparition des bandes à 3000-3700cm⁻¹ et 2900cm⁻¹ et l'apparition des bandes à 1710cm⁻¹ et 1600cm⁻¹ en revanche l'étape d'aromatisation est bien moins avancée qu'avec l'eau et NaCl, le ratio s(C=C)/s(C=O) est plutôt faible et la bande à 875-750cm⁻¹ commence juste à se développer.

2.2.3 Analyse de la morphologie des matériaux

Afin d'observer les modifications de la morphologie des hydrochars, les images des hydrochars sont comparées aux images MEB de la cellulose présentées en Figure 2.55. La cellulose est composée de longues fibres comme le montrent les images du milieu et de droite. L'image de gauche, au plus fort grandissement, montre que les fibres de cellulose ne sont pas lisses et qu'elles présentent quelques cavités.

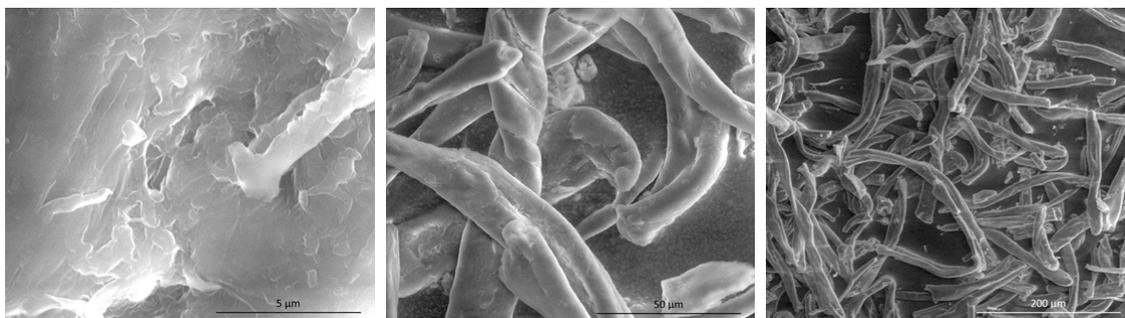


Figure 2.55: Images MEB de la cellulose.

a) Influence du temps

Les images MEB des hydrochars sont présentées en Figure 2.56 en fonction du temps dans l'eau à deux grossissements différents. Au plus fort grossissement, plus le temps passe, plus la formation de sphères de très petites tailles en surface des fibres est observée. A 72h, la taille des sphères est de l'ordre de 0,5 μ m. A un grossissement moins élevé, on observe toujours la présence de fibres mais dès 48h celles-ci paraissent être de taille inférieure à celles de la cellulose de départ. Les fibres semblent se couper dans le sens de la longueur.

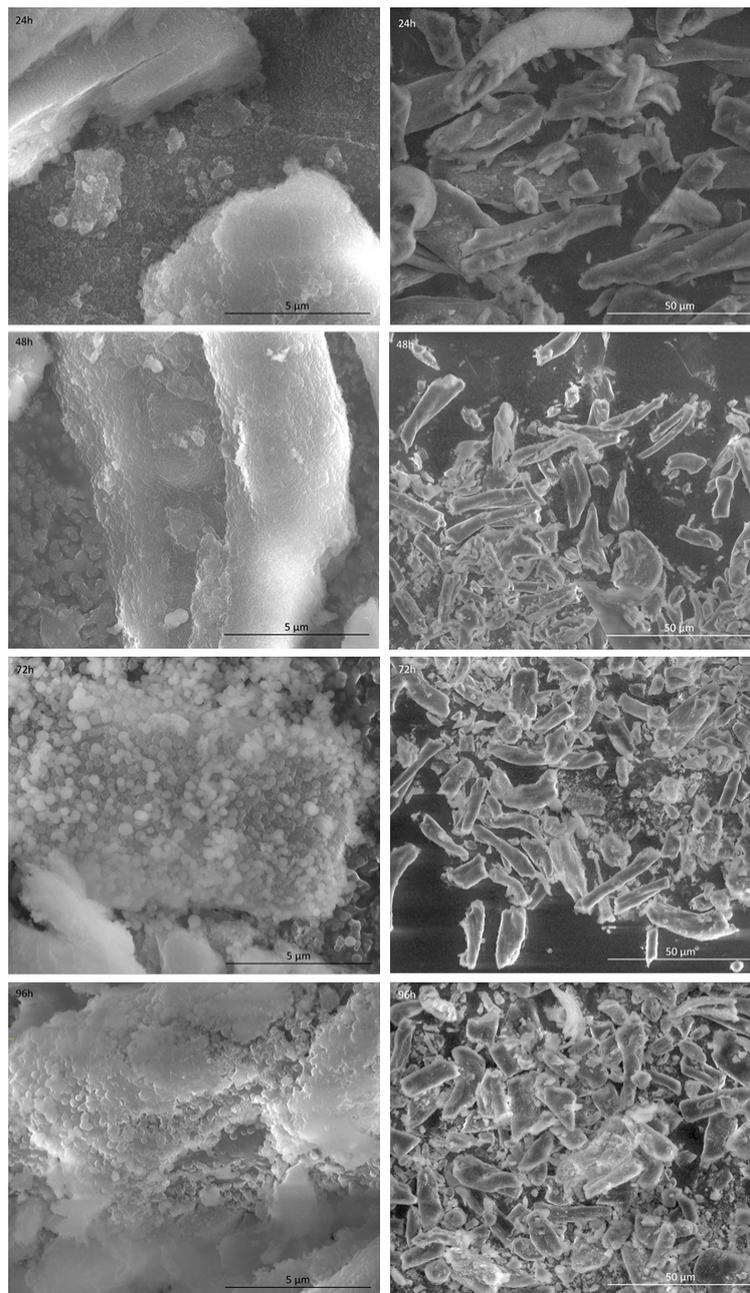


Figure 2.56: Images MEB des carbonés hydrothermaux obtenus par HTC de la cellulose à 180°C dans l'eau à différents temps (de bas en haut : 24h, 48h, 72h et 96h).

b) Influence du milieu après 24h

Les images MEB des hydrochars sont présentées en Figure 2.57 dans différents milieux après 24h à deux grossissements différents. Au plus fort grossissement, dans le cas de l'eau et du NaCl on observe la formation de sphères de très petites tailles en surface des fibres, pour NaF des sphères de tailles plus grosses que pour l'eau et NaCl mais en plus faible quantité semblent émerger du matériau. A un grossissement moins élevé, on observe toujours la présence de fibres de taille plus petite que celle de la cellulose de départ.

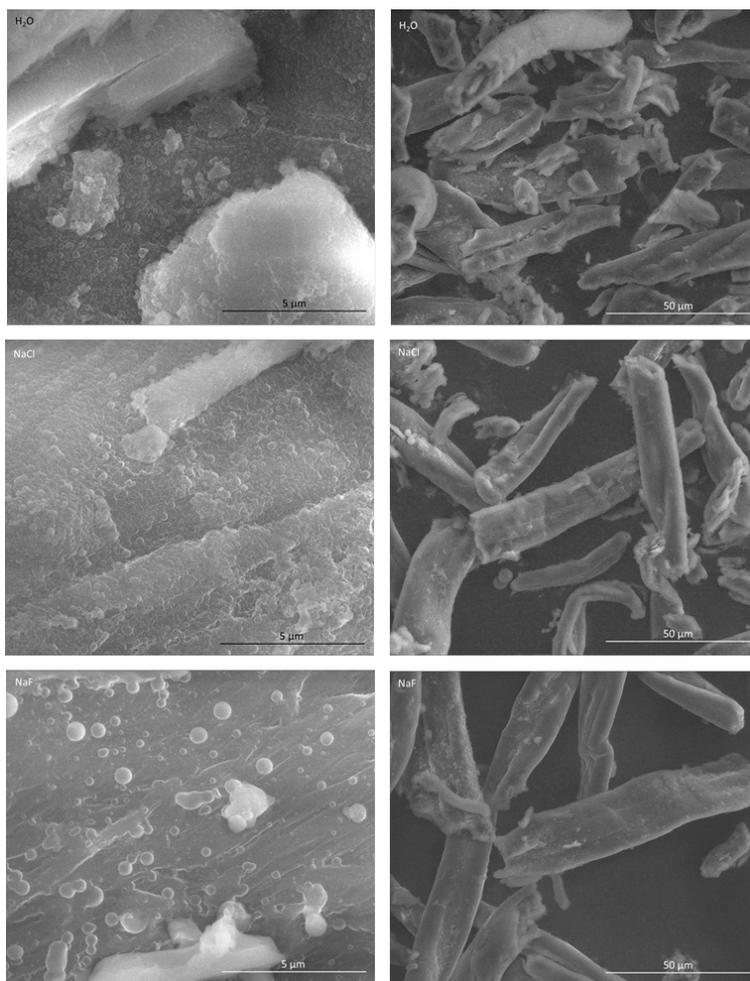


Figure 2.57: Images MEB des carbones hydrothermaux obtenus par HTC de la cellulose à 180°C dans l'eau, NaCl et NaF après 24h.

c) Influence du milieu après 96h

Les images MEB des hydrochars sont présentées en Figure 2.58 dans différents milieux après 96h à deux grossissements différents. Dans le cas de l'eau au plus fort grossissement, on observe la formation de sphères de très petites tailles en surface des fibres, et au plus faible, les fibres sont toujours présentes mais de plus petites tailles. Pour NaCl, un mélange de petites sphères et d'objets 3D non sphériques de tailles plus importantes (2-3 μm) est observé. A plus faible grossissement, ces mêmes objets sont mélangés aux fibres de plus petites tailles qui sont recouvertes des petites sphères visibles à plus fort grossissement. En ce qui concerne NaF, pour les deux grossissements, on observe la présence de fibres plus ou moins longues qui sont recouvertes de petits objets plus ou moins sphériques (<1 μm).

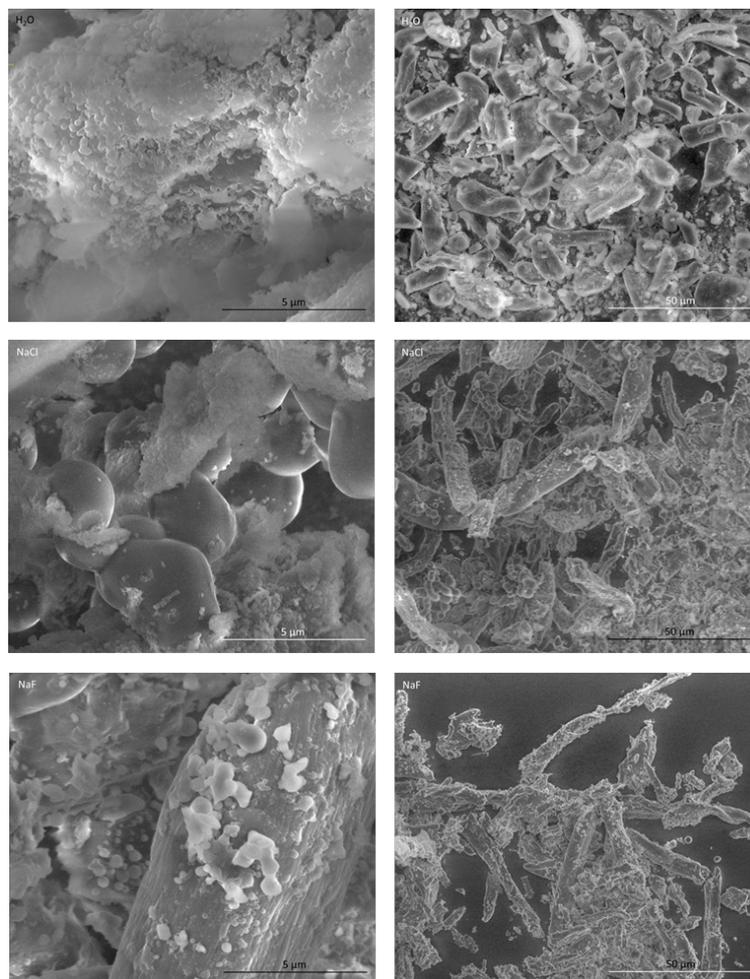


Figure 2.58: Images MEB des carbones hydrothermaux obtenus par HTC de la cellulose à 180°C dans l'eau, NaCl et NaF après 96h.

d) Influence de la température et de l'agitation

Les images MEB des hydrochars sont présentées en Figure 2.59 dans différents milieux après 24h à 220°C ou sous agitation à 180°C à deux grossissements différents. Au plus faible grossissement, dans les cas de l'eau et du NaCl on observe la formation de sphères qui semblent de tailles plus élevées que celles à 180°C en revanche les fibres paraissent aussi longues que celles de la cellulose de départ. Pour NaF, les résultats sont bien plus surprenants, les fibres ont quasiment toutes disparu, il ne reste que quelques objets sans forme particulière. Pour ce qui est de l'agitation, celle-ci semble aussi quelque peu détruire les fibres, mais ces dernières ont l'air de s'être agrégées.

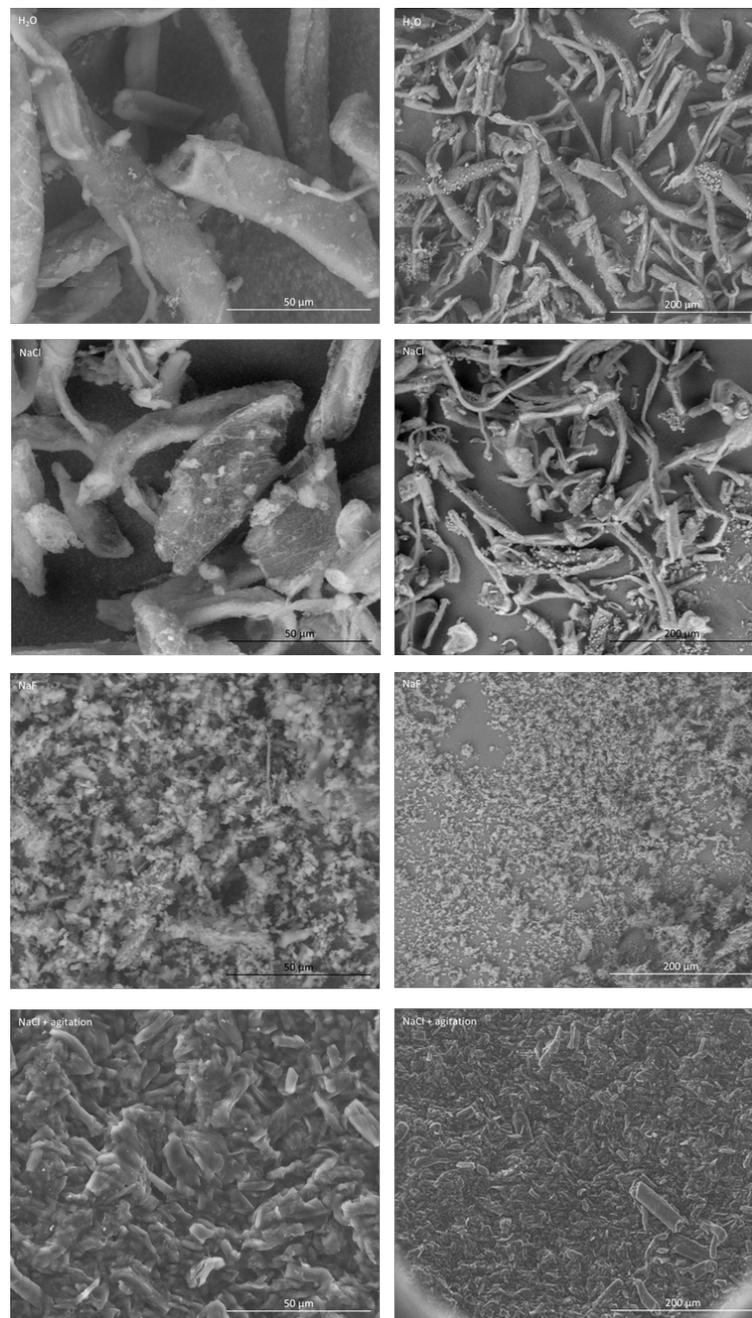


Figure 2.59: Images MEB des carbones hydrothermaux obtenus par HTC de la cellulose à 220°C dans l'eau, NaCl (+ sous agitation) et NaF après 24h.

2.2.4 Conclusion

Au cours de cette étude, l'influence de différents paramètres sur la carbonisation hydrothermale de la cellulose a été étudiée.

Concernant l'analyse structurale des matériaux à 180°C, le rendement en solide atteint un palier après 48h de réaction pour les trois systèmes, celui-ci diminue avec l'adjonction de sels (Eau > NaF > NaCl). La teneur en carbone est similaire pour l'eau et NaF autour de 50% tandis qu'avec NaCl celle-ci augmente aux alentours de 62%.

L'analyse des spectres FT-IR indiquent qu'il faut attendre un temps de réaction de 48h pour observer les premiers changements peu importe le milieu. Ces changements sont plus ou moins avancés, après 24h ils sont plus avancés pour les sels alors qu'après 96h, les spectres sont semblables pour l'eau et NaCl et semblent moins avancés dans le cas du NaF.

L'augmentation de la température entraîne une diminution du rendement, une augmentation de la teneur en carbone, une diminution du COT (sauf dans le cas du NaF), une absence de furfural (pour l'eau) et une quantité d'acide lévulinique plus importante (pour l'eau et NaCl). Par ailleurs après 24h à 220°C, les spectres pour l'eau et NaCl sont comparables et la présence de nouvelles bandes indiquerait l'aromatisation du produit, ce qui n'était pas le cas à 180°C (absence des bandes à 875-750cm⁻¹). Dans le cas de NaF, l'étape d'aromatisation est bien moins avancée.

A la différence de l'augmentation de la température, l'agitation conduit à l'augmentation du rendement, la diminution de la teneur en carbone, la présence de furfural et l'absence d'acide lévulinique (réaction moins avancée). En revanche elle entraîne toujours la diminution du COT.

Le temps entraîne la formation de sphères en nombre de plus en plus important et dès 48h, les fibres semblent plus petites que celles d'origine dans le cas de l'eau. Pour NaCl, le temps conduit aussi à la formation de sphères de plus en plus nombreuses mais aussi de tailles de plus en plus grandes et de moins en moins sphériques. De même que pour l'eau, dès 48h, les fibres recouvertes de billes semblent plus petites que celles d'origine et après 72h sont mélangés aux objets sphériques. Pour NaF, le temps entraîne la formation d'objets de moins en moins sphériques, et dès 48h, les fibres recouvertes de ces objets semblent plus petites que celles d'origine.

L'augmentation de la température induit quant à elle, la formation de sphères de tailles plus importantes qu'à 180°C pour l'eau et NaCl. Par contre les fibres ne semblent pas avoir vu leur taille diminuer. L'ajout de NaF à 220°C entraîne la disparition des fibres au profit d'objets sans forme particulière. L'agitation quant à elle provoque l'agrégation des fibres qui semblent être légèrement broyées.

Ces observations sont résumées dans le Tableau 2.2.4 qui montre l'impact des différents paramètres sur les compositions élémentaires, les molécules et la morphologie des hydrochars obtenus lors de la HTC de la cellulose.

Tableau 2.5: Conclusion sur la HTC de la cellulose.

	compositions élémentaires	molécules	morphologie	commentaires
Temps	Augmentation légère du %C	Furfural (présent entre 24h et 72h) Acide lévulinique (à partir de 48h)	De plus en plus de billes et diminution de la taille des fibres	A 180°C, 1 ^{ers} changements à partir de 48h et pas d'aromatisation du produit
Température	Augmentation du %C	A 220°C, plus de furfural mais présence d'acide lévulinique	Formation de billes de taille plus grande à celles à 180°C	Accélération de la cinétique Aromatisation de l'hydrochar
Agitation	diminution du %C	Furfural	Agrégation de fibres broyées	-
milieux				
NaCl (0,5M)	Augmentation plus forte du %C	Acide lévulinique (présent dès 24h et en plus grande quantité)	A 180°C et 220°C, sphères plus grandes (eau<180°C<220°C)	-
NaF (0,5M)	Augmentation légère du %C comme pour l'eau	Pas de molécules détectées	A 180°C, fibres recouvertes d'objets non sphériques et à 220°C, fibres détruites	-

En conclusion, l'aromatisation du char se produisant à une température de 220°C, la température de carbonisation hydrothermale de la cellulose est bien de 220°C comme montré par Fuertes [76] et Titirici [89].

La Figure 2.60 présente le mécanisme supposé de la transformation de la cellulose au cours de la carbonisation hydrothermale. La cellulose s'hydrolyse partiellement en glucose qui se déshydrate pour former un monomère qui par la suite polymérise. La cellulose disparaît donc au profit de billes, et l'on observe sa transformation pseudomorphique en fibres d'hydrochar.

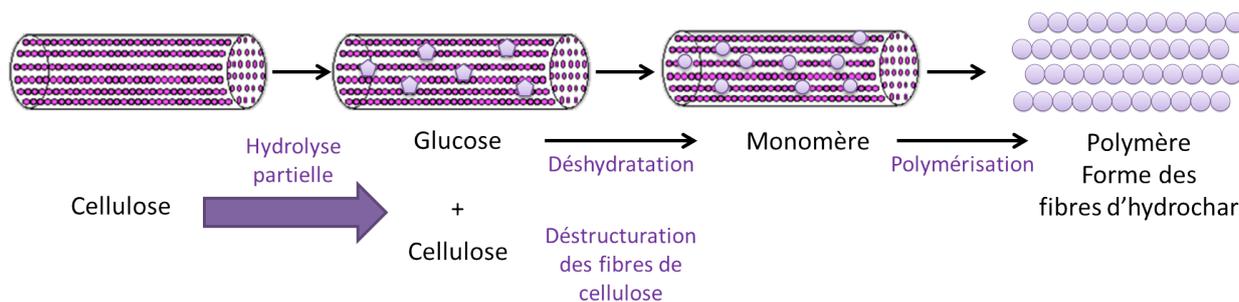


Figure 2.60: Processus réactionnel supposé pour la HTC de la cellulose.

2.3 Autres sucres - Hémicelluloses

2.3.1 Xylose

Le milieu de référence et l'influence des sels (NaCl et NaF) ont été testés sur un autre sucre afin de vérifier la faisabilité de la méthodologie à l'ensemble des sucres à 5 et 6 carbones. La biomasse de référence choisie est le hêtre, celui-ci est composé de 24% de lignine, 38% de cellulose et 34% d'hémicelluloses. Ces dernières sont constituées majoritairement de xylane. Les xylanes sont des polysaccharides formés d'unités de xylose. C'est pourquoi le xylose a été choisi comme sucre modèle à 5 carbones.

a) Analyses des phases solides et liquides

En présence de xylose, la réaction est contrôlée pendant 24h à 180°C pour un ratio liquide/solide de 10 à des concentrations en NaCl et NaF de 0,5M. La Figure 2.61 présente le rendement en solide et les teneurs élémentaires observés lors de la carbonisation hydrothermale du sucre. Le rendement en hydrochars est similaire avec l'eau et NaCl (35%) tandis que l'ajout de NaF le fait chuter aux alentours de 20%. En ce qui concerne les analyses élémentaires, la teneur en carbone est sensiblement identique quel que soit le milieu (68%). Ce résultat est quelque peu différent de ceux obtenus lors de la HTC du glucose, où l'ajout de NaF entraînait une forte hausse de la teneur en carbone par rapport aux deux autres milieux. Comme pour les teneurs en carbone, les teneurs en oxygène et hydrogène sont du même ordre de grandeur, elles sont respectivement de 27% et 4,1%.

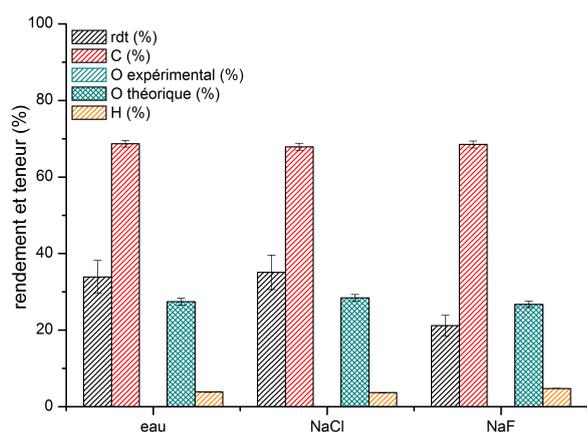


Figure 2.61: Influence du milieu à 180°C pendant 24h sur le rendement et les teneurs élémentaires (xylose, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

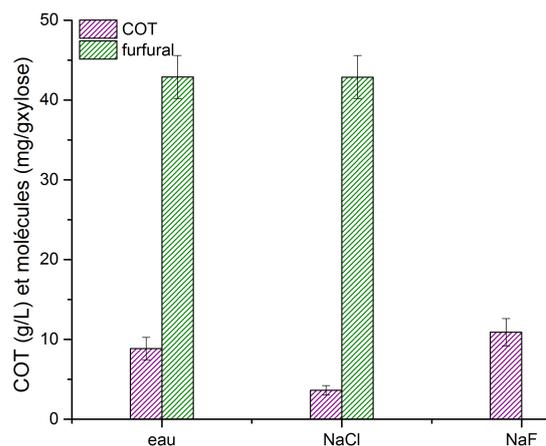


Figure 2.62: Influence du milieu à 180°C pendant 24h sur le carbone organique total et la quantité de molécules (xylose, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

La Figure 2.62 présente le carbone organique total (COT) et la quantité de furfural en solution (mg/g de xylose). Contrairement aux résultats obtenus avec le glucose où la teneur

en COT atteignait une même valeur (10g/L), les résultats COT pour le xylose sont du même ordre de grandeur pour l'eau et NaF (10g/L) mais la quantité de carbone restant pour NaCl est bien plus faible (< 4g/L). Comme on pouvait s'y attendre, le xylose étant un sucre à 5 carbones, le mélange ne pouvait contenir que du furfural. Comme pour le glucose, la solution au NaF ne contient aucune molécule, pour l'eau et NaCl la quantité de furfural en solution est similaire (40mg/g de xylose).

b) Morphologie des carbones

Les images MEB des hydrochars sont présentées en Figure 2.63. Les carbones hydrothermaux obtenus sont similaires à ceux obtenus à partir du glucose. De la même façon, le NaCl permet le grossissement des tailles de particules dont l'aspect sphérique reste cependant moins prononcé tandis que le NaF entraîne toujours la formation de plaquettes.

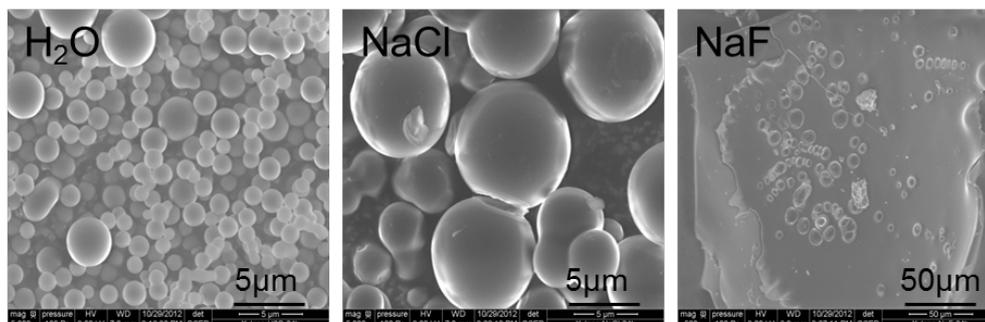


Figure 2.63: Images MEB des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du xylose à 180°C après 24h dans l'eau, NaCl et NaF.

c) Conclusion

L'influence des trois milieux sur un sucre à 5 est à peu près identique à celles de glucose en ce qui concerne la morphologie des hydrochars obtenus (obtention de sphères pour l'eau et NaCl avec augmentation de leur taille pour NaCl et obtention de plaquettes avec NaF). Concernant les rendements en solide, l'eau et NaCl présentent des valeurs similaires. En revanche NaF entraîne une diminution de celui-ci, les teneurs en carbone sont quant à elles comparables. Et pour les analyses des phases liquides, NaF ne donne toujours aucun produit détectable tandis qu'avec l'eau et NaCl, du furfural est obtenu en quantité équivalente.

Ces observations sont résumées dans le Tableau c) qui montre l'impact des sels sur les compositions élémentaires, les molécules et la morphologie des hydrochars obtenus lors de la HTC du xylose.

Tableau 2.6: Conclusion sur la HTC du xylose.

	compositions élémentaires	molécules	morphologie	commentaires
Eau	Teneurs en Carbone similaires	Furfural	sphères	-
NaCl (0,5M)		Furfural	sphères de taille > Eau	-
NaF (0,5M)		Pas de molécules détectées	plaques	impact moins fort que sur le glucose

2.3.2 Hémicellulose

Comme dit précédemment, les hémicelluloses du hêtre sont composées majoritairement de xylane. L'hémicellulose choisie comme modèle est donc le xylane issu du hêtre (Sigma Aldrich). La représentation de celui-ci est donnée en Figure 14 de l'état de l'art. Le xylane a été, comme le xylose, testé dans les trois mêmes milieux.

a) Analyse des phases solides et liquides

Afin d'étudier l'influence des trois milieux sur le xylane, nous nous sommes placés à 180°C pour un ratio liquide/solide de 10 pendant 24h à des concentrations en NaCl et NaF de 0,5M. La Figure 2.64 présente le rendement en solide et les teneurs élémentaires observés lors de la carbonisation hydrothermale. Comme pour le xylose, le rendement en hydrochars est similaire pour l'eau et NaCl. L'ajout de NaF fait chuter ce rendement aux alentours de 20%. Avec l'ajout de sels, la teneur en carbone augmente (64% dans le cas de l'eau < 67% NaF < 69,5% pour NaCl) tandis que celles en oxygène et hydrogène diminuent. Il est à noter que contrairement au taux d'oxygène qui va dans le sens inverse du taux de carbone (NaCl < NaF < eau), la teneur en hydrogène la plus élevée est obtenue avec le NaF (NaCl < eau < NaF).

La Figure 2.65 présente le carbone organique total (COT) et la quantité de furfural en solution (mg/g de xylane). Pour le xylane, l'ajout de NaF conduit à une plus forte concentration de carbone en solution qu'avec l'eau tandis que l'ajout de NaCl entraîne une plus faible. Le xylane étant composé d'unités de xylose, la phase liquide contient du furfural. La solution avec NaF ne contient toujours aucune molécule détectable, pour l'eau et NaCl la quantité de furfural en solution est similaire et (1,5mg/g de xylane).

b) Morphologie des carbones

Les images MEB des hydrochars sont présentées en Figure 2.66. Les carbones hydrothermaux présentent dans les trois milieux, des billes à la surface du matériau. Dans les cas de l'eau et de NaCl, ces billes sont de tailles plus ou moins grandes (NaCl > Eau). Avec NaF, des plaques semblent s'être formées.

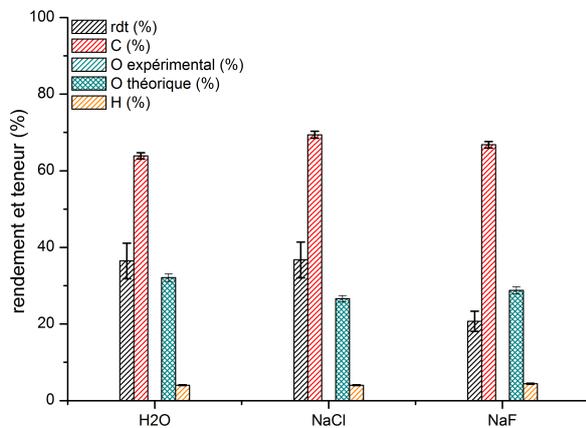


Figure 2.64: Influence du milieu à 180°C pendant 24h sur le rendement et les teneurs élémentaires (xylane, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

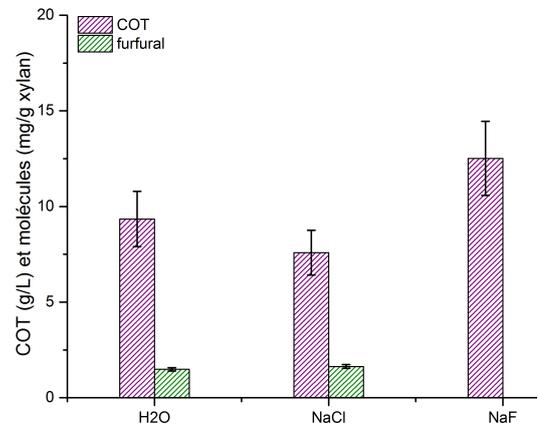


Figure 2.65: Influence du milieu à 180°C pendant 24h sur le carbone organique total et la quantité de molécules (xylane, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

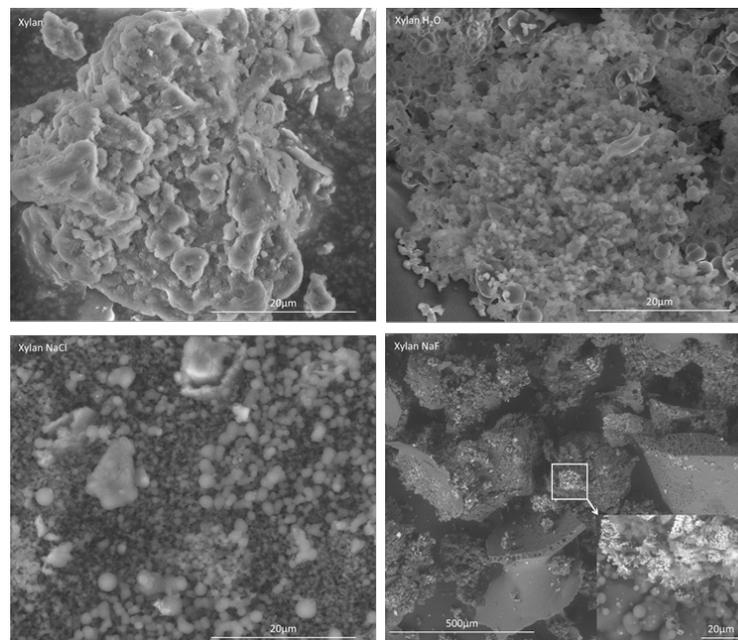


Figure 2.66: Images MEB des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du xylane à 180°C après 24h dans l'eau, NaCl et NaF.

c) Conclusion

L'influence des trois milieux sur une hémicellulose est similaire à celle sur le xylose en ce qui concerne les rendements en solide (Eau \approx NaCl \gg NaF), et l'analyse des phases liquides avec la formation de furfural mais en quantités très faibles. Par ailleurs, la teneur en carbone augmente avec l'ajout de sels et la morphologie des hydrochars est quelque peu modifiée, des sphères sont obtenues en surface du matériau dans les trois cas, et pour NaF des plaques sont présentes.

Ces observations sont résumées dans le Tableau c) qui montre l'impact des sels sur les compositions élémentaires, les molécules et la morphologie des hydrochars obtenus lors de la HTC du xylane.

Tableau 2.7: Conclusion sur la HTC du xylane.

	compositions élémentaires	molécules	morphologie
Eau	Teneurs en Carbone NaCl > NaF > Eau	Furfural	sphères
NaCl (0,5M)		Furfural	sphères de taille > Eau
NaF (0,5M)		Pas de molécules détectées	plaques + sphères en surface

2.4 Lignine

Contrairement aux idées reçues, la lignine polymérise en conditions hydrothermales comme montré dans les thèses de Sabine Avola [168] et de Bernhard Smutek [170]. Ce dernier a montré la polymérisation en milieu hydrothermal acide de composés modèles (ex : alcool benzylique) contenus dans la lignine. En milieux acide et neutre, S. Avola a observé la faible conversion de la lignine ainsi que le faible impact des sels sur celle-ci. Seul le milieu basique permet d'augmenter cette conversion. Elle a également indiqué la repolymérisation de la lignine dans des milieux acides à neutres.

La lignine ayant été traitée en détails par S. Avola, peu de tests ont été effectués dessus. Celle testée est la lignine alkali de chez Sigma-Aldrich, cette lignine a déjà subi un fort traitement basique. Les expériences ont été réalisées dans quatre milieux différents : eau, NaCl (0,5M), NaOH (1M) et HCl (1M) pendant 24h à 180°C.

La lignine alkali est constituée de 63% de carbone, 27,7% d'oxygène et 6% d'hydrogène.

Les rendements et teneurs élémentaires des carbones hydrothermaux sont présentés en Figure 2.67. L'ajout de sels ou d'acides permet d'augmenter le rendement par rapport à l'eau tandis que l'ajout de base ne permet la récupération que de 10% de la mise de départ. La lignine étant stable dans l'eau en conditions basiques, ceci explique probablement le faible rendement obtenu. L'ajout d'acide et de base entraîne la diminution de la teneur en carbone

par rapport à l'eau et l'augmentation des teneurs en oxygène et hydrogène. L'ajout de NaCl donne des résultats similaires à ceux obtenus par traitement à l'eau pure en termes de teneurs élémentaires (carbone, oxygène, hydrogène).

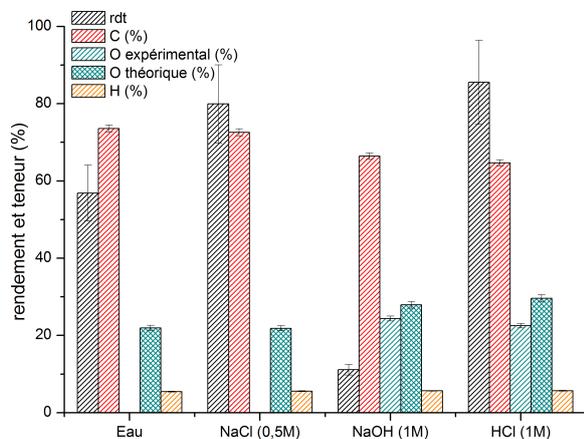


Figure 2.67: Influence de différents milieux pendant 24h à 180°C sur le rendement et les teneurs élémentaires (lignine, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

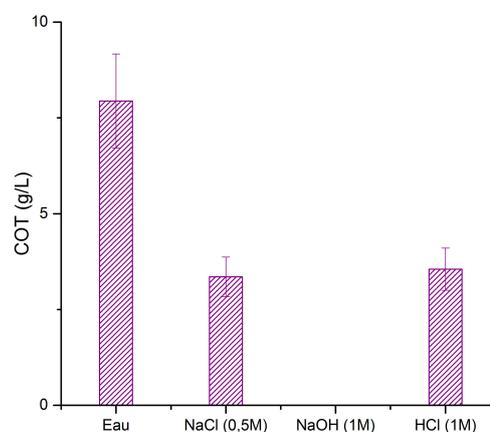


Figure 2.68: Influence de différents milieux pendant 24h à 180°C sur le carbone organique total (lignine, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

La Figure 2.68 présente le carbone organique total (COT). L'ajout de sels ou d'acides permet de diminuer la quantité de carbone en solution par rapport à l'eau. La solution basique ayant été acidifiée afin de faire précipiter le carbone hydrothermal, la mesure n'a pas été effectuée.

2.5 Conclusion

Pour conclure, comme expliqué précédemment, la thèse se décompose en trois objectifs principaux : la modification des propriétés du bois, l'obtention de molécules et celle de minéraux et/ou métaux. En ce qui concerne le premier, ce chapitre nous a permis de montrer des changements importants pour les molécules présentes dans la biomasse qui affecteront probablement favorablement les propriétés du bois, comme par exemple les fibres de cellulose qui disparaissent après traitement. Pour le deuxième objectif, selon les conditions opératoires, il est possible d'obtenir ou non certaines molécules, par la suite ceci permettra de choisir les conditions en fonction de ce que l'on recherche. Et enfin pour le dernier à savoir les métaux et les minéraux, d'après les expériences avec les sels, il a été montré que les hydrochars retiennent préférentiellement les cations mous plutôt que les cations durs.

Néanmoins, les sels ne seront pas retenus comme milieu pour la carbonisation hydrothermale de biomasse destinée à la gazéification d'un point de vue industriel. En effet, ceux-ci constituent un milieu empoisonnant ; le chlore, le fluor, ... étant des pièges pour les catalyseurs utilisés lors de la gazéification.

Chapitre 3

Le Hêtre : Biomasse réelle et biomasse modèle

Dans ce chapitre, l'influence de la carbonisation hydrothermale est observée sur une biomasse modèle, le hêtre, selon différents paramètres : temps de réaction, température et milieux (sels, alcools, acides). Cette étude permet la détermination de conditions expérimentales jugées optimales qui seront appliquées par la suite à diverses biomasses (Chapitre 4).

Le hêtre (*Fagus sylvatica*) est un feuillu qui constitue l'une des principales essences des forêts tempérées d'Europe (Figure 3.1). En France, il s'agit de la troisième essence la plus représentée après les chênes pédonculé et rouvre.

En France, le bois de hêtre est principalement utilisé en menuiserie intérieure : porte intérieure (porte coupe-feu), planchers, escaliers, mobilier, contreplaqués, etc. Le hêtre manque cependant de durabilité naturelle, car il est sensible aux attaques de champignons. Par ailleurs, il est utilisé comme bois de chauffage en raison de sa teneur relativement élevée en énergie. Sa grande disponibilité partout en Europe en fait l'une des espèces les plus étudiées dans la littérature par exemple pour la torréfaction [149] ou la carbonisation hydrothermale [99,101]. C'est pourquoi il a été choisi comme modèle pour cette étude sur la carbonisation hydrothermale.

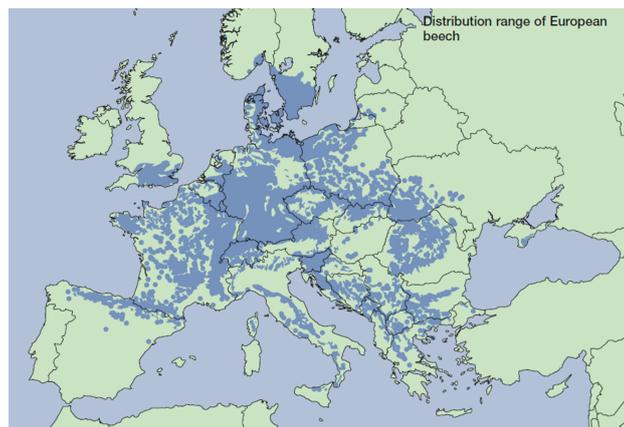


Figure 3.1: Aire de répartition du hêtre en Europe [171].

Le hêtre utilisé pour cette étude était sous la forme de plaquettes obtenues à partir de grumes et qui ont été séchées à l'air. En ce qui concerne ses caractéristiques physiques, chimiques et biochimiques, le hêtre sélectionné a une siccité de 89,37% après séchage, une masse volumique de 241,63kg MS/m³ sur plaquettes avant broyage fin (<1mm) et de 428,94kg MS/m³ après broyage. Sa composition élémentaire est de 46,1% en carbone, 44,6% en oxygène, 6,1% en hydrogène et une teneur en cendres de 1,60%. Sa composition chimique est de 23,94% en lignine, 38,27% en cellulose et 33,74% en hémicellulose.

3.1 Influence du milieu sur la qualité de la biomasse et sur la valorisation de molécules

3.1.1 L'eau

a) Influence du temps à 180°C

Afin d'étudier la cinétique de transformation du hêtre par HTC, les échantillons sont traités à une température fixée de 180°C, un ratio liquide/ solide de 10 et des temps de réaction de 2h, 4h, 8h, 10h, 16h, 24h et 48h. La Figure 3.2 représente le rendement, les teneurs élémentaires et le taux de cendres en fonction du temps. Comme escompté le rendement en solide diminue avec le temps jusqu'à atteindre un plateau à partir de 16h autour de 65%.

La teneur en carbone pour sa part augmente jusqu'à un premier palier aux alentours de 54% et semble augmenter très légèrement à 48h (56%). Les valeurs prises en compte pour la teneur en oxygène sont les théoriques, les expérimentales sont à refaire car ces dernières ne donnaient pas de tendance cohérente. Il se peut que certains hydrochars se s'étaient réhydratés ce qui peut être à l'origine de ces écarts. La teneur théorique en oxygène indique donc une diminution dans les premières heures de réaction (jusqu'à 8h) et dès 8h, semble rester constante aux alentours de 39% puis diminue légèrement à 48h. La teneur en hydrogène reste constante avec une moyenne de 5,8%.

Concernant le taux de cendres, il est difficile de discuter des résultats, les valeurs obtenues se trouvant dans la zone d'incertitude donnée par l'écart-type réalisé lors du test de répétabilité (cf. Chapitre 1). Néanmoins ceux-ci semblent indiquer une diminution par rapport à celui du hêtre de départ.

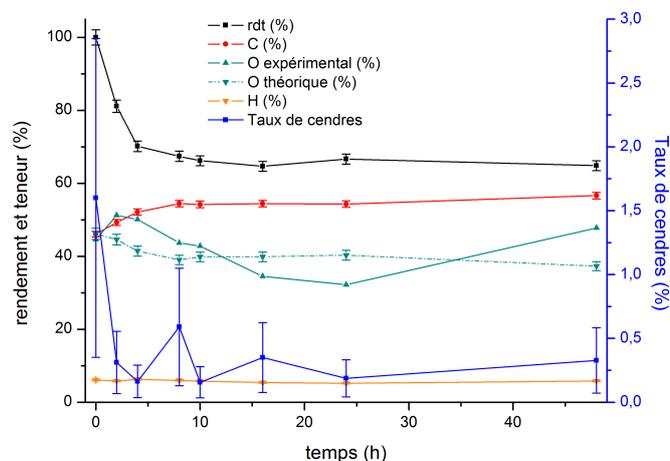


Figure 3.2: Influence du paramètre temps à 180°C sur le rendement, les teneurs élémentaires et le taux de cendres (hêtre, eau, L/S=10, 180°C, 10bars).

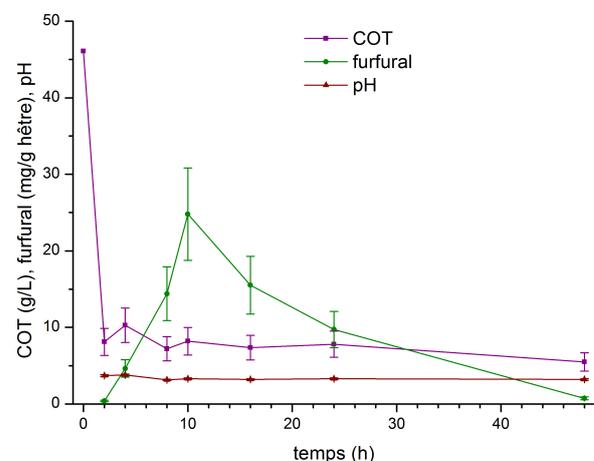


Figure 3.3: Influence du paramètre temps à 180°C sur le carbone organique total, la quantité de furfural et le pH (hêtre, eau, L/S=10, 180°C, 10bars).

Dès les premières heures de réaction (Figure 3.3), un cinquième du carbone présent dans le hêtre passe en solution (env. 8g/L), il n'y a qu'après 48h de réaction que cette valeur semble quelque peu diminuer (5g/L). Une partie de ce carbone est présent dans le furfural (seule molécule sur le chromatogramme). Néanmoins ceci ne représente qu'entre 0,2% et 20% de la quantité de carbone donnée par les résultats de carbone organique total. La quantité de furfural augmente jusqu'à un maximum de 25mg/g de hêtre après 10h de réaction, et diminue par la suite jusqu'à disparition quasi totale.

De 2 à 4h, le pH de la solution est stabilisé à 3,8 et à partir de 8h celui-ci diminue à 3,2. Le premier pH pourrait correspondre au pKa de l'acide formique, ce dernier n'étant pas détecté dans les conditions d'étude chromatographique. La diminution du pH correspond simplement au relargage des protons en solution.

En conclusion, ces expériences mettent en évidence l'influence du temps sur la HTC du hêtre, et indiquent qu'il faut environ 16h pour atteindre la composition finale du carbone hydrothermal. En revanche la présence de furfural dans la phase liquide à 48h semble montrer que la réaction de carbonisation met plus de 48h pour être complète.

b) Influence du temps à 200°C

Une cinétique identique à la précédente a été réalisée mais à 200°C afin d'observer l'influence de la température sur le système. La Figure 3.4 représente le rendement, les teneurs élémentaires et le taux de cendres en fonction du temps.

De la même façon qu'à 180°C, le rendement diminue mais semble-t-il par palier, un premier entre 2h et 4h à 73%, puis un second entre 8h et 24h de 64% et un dernier après 48h qui ne permet pas de récupérer plus de la moitié de la mise de départ.

La teneur en carbone, pour sa part, augmente petit à petit sans atteindre de palier comme c'était le cas à 180°C. En sens inverse du carbone, la teneur en oxygène diminue petit à petit. La teneur en hydrogène diminue jusqu'à 16h et augmente quelque peu par la suite.

Les taux de cendres semblent indiquer (même si la barre d'erreur est élevée) qu'ils sont inférieurs à celui du hêtre de départ.

Les analyses sur la phase liquide sont présentées en Figure 3.5. Le carbone organique suit les mêmes tendances que la teneur en carbone à savoir trois paliers : un premier entre 2h et 4h à environ 10g/L, un second entre 8h et 24h de 5g/L et un dernier à 48h de 3g/L. Le furfural est de nouveau la seule molécule présente sur nos chromatogrammes, cette fois-ci la quantité maximale est obtenue après 4h de réaction contre 10h précédemment et il semble que son absence du milieu se produise après 16h alors qu'à 180°C, du furfural était encore présent à 48h.

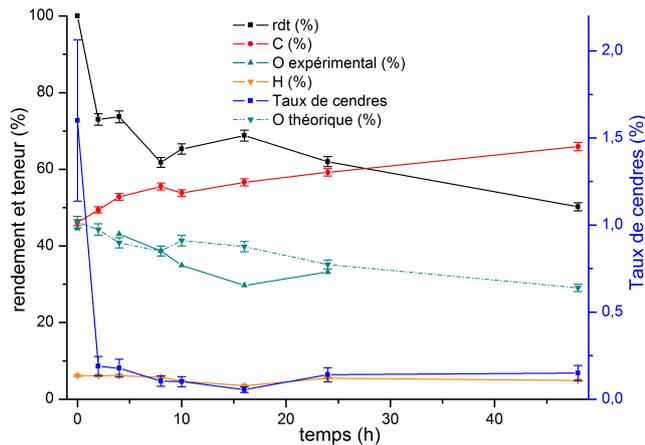


Figure 3.4: Influence du paramètre temps à 200°C sur le rendement, les teneurs élémentaires et le taux de cendres (hêtre, eau, $L/S=10$, 200°C, 15bars).

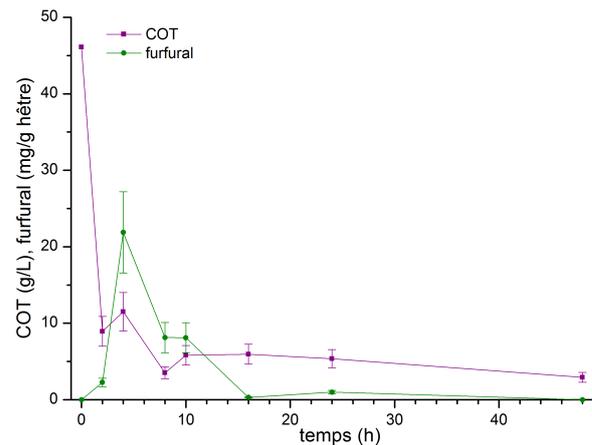


Figure 3.5: Influence du paramètre temps à 200°C sur le carbone organique total et la quantité de furfural (hêtre, eau, $L/S=10$, 180°C, 15bars).

3.1.2 Les sels

Dans la continuité du chapitre 2, nous avons souhaité observer l'influence de sels (NaCl et NaF 0,5M) sur le bois dans sa globalité. Les expérimentations sont réalisées pendant 24h à un ratio liquide/solide de 10 et une température de 180°C.

Les rendements obtenus avec les sels (Figure 3.6) sont plus importants qu'en eau pure avec l'incorporation de NaCl et de NaF dans le carbone final, phénomène déjà observé lors de la carbonisation du glucose (cf. Chapitre 2).

La teneur en carbone augmente dans le sens $\text{NaCl} > \text{Eau} > \text{NaF}$, avec l'augmentation du taux de carbone par rapport à celui du hêtre. La carbonisation hydrothermale du hêtre est un petit peu plus rapide dans le cas du NaCl que dans le cas de l'eau pure. Le NaF limite quant à lui sa conversion. La teneur en oxygène diminue par rapport à celle du hêtre et expérimentalement sa valeur est la plus faible dans le cas de l'eau ($\text{NaCl} > \text{NaF} > \text{Eau}$). Tandis que théoriquement, dans l'eau pure et NaF, elle est du même ordre de grandeur et sa valeur la plus faible est obtenue avec NaCl. La teneur en hydrogène reste constante dans le cas du NaF, diminue très faiblement avec NaCl et de 16% avec l'eau (6,2% à 5,2%) par rapport à la teneur initiale du hêtre.

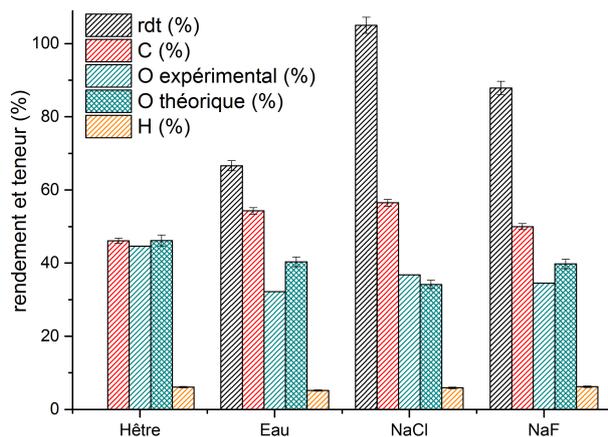


Figure 3.6: Influence des sels sur le rendement et les teneurs élémentaires (hêtre, sels, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

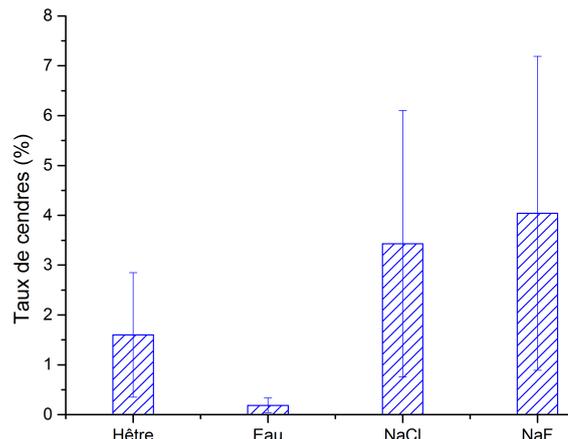


Figure 3.7: Influence des sels sur le taux de cendres (hêtre, sels, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

Comme montré dans le Tableau 3.1, le hêtre n'est pas impacté de la même façon par les sels que la cellulose et les hémicelluloses. Le NaF semble avoir moins d'impact sur le hêtre que sur les systèmes modèles. Cependant, comme pour celle des hydrochars d'hémicelluloses, la teneur en carbone des hydrochars du hêtre a bien augmenté contrairement à celle des hydrochars de cellulose. Ceci pourrait laisser penser que les hémicelluloses correspondent à la première fraction de la biomasse à être impactée par la carbonisation hydrothermale. Par ailleurs, il est à noter que les résultats sont quelque peu différents de ceux obtenus pour la cellulose, ce qui est conforme au fait qu'à 180°C, celle-ci n'était que très faiblement convertie lors de la HTC.

Les taux de cendres sont présentés en Figure 3.7 et montrent comme pour le glucose, l'adsorption des sels sur l'hydrochar.

Tableau 3.1: Comparaison des teneurs élémentaires pour la cellulose, l'hémicellulose et le hêtre.

	teneur (%)	eau	NaCl	NaF
cellulose	C	45,1	46,5	45,2
	O	49,0	48,0	48,7
	H	5,9	5,5	6,1
hémicellulose	C	64,0	69,5	67,0
	O	32,0	26,6	28,8
	H	4,1	4,0	4,4
hêtre	C	54,3	56,5	50,0
	O	40,3	34,2	39,8
	H	5,2	5,9	6,2

Le carbone organique total (Figure 3.8) de la solution finale du NaCl est supérieur à celui de l'eau. Cependant la quantité de furfural est supérieure dans l'eau ce qui va bien dans le sens où NaCl accélère la vitesse de réaction. Néanmoins la présence de 5-hydroxyméthylfurfural dans la solution avec NaCl est non cohérente avec les études sur le glucose et la cellulose

où l'acide lévulinique était la seule molécule détectée (effet retardataire dû probablement à la complexité du bois). En ce qui concerne NaF, tout comme pour les systèmes modèles bien que la quantité de carbone organique total indique la présence en solution de carbone, aucune molécule n'est présente sur les chromatogrammes.

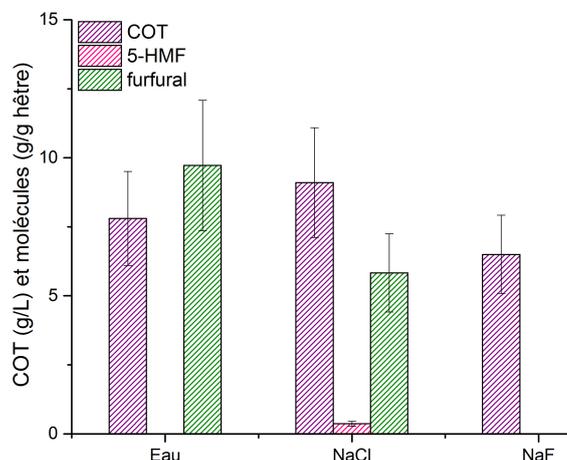


Figure 3.8: Influence des sels sur le carbone organique total et la quantité de molécules (hêtre, sels, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

Pour conclure, l'influence des sels sur le hêtre est similaire à celui sur les systèmes modèles en ce qui concerne le NaCl qui accélère la vitesse de réaction. Pour le NaF, son influence semble beaucoup plus marqué que sur les systèmes modèles et semble freiner la conversion du hêtre en hydrochar.

3.1.3 Les alcools

La conversion de biomasse en présence d'alcools avait été étudiée sur les hémicelluloses et la cellulose. Dans les travaux de C. Carrignon [172], les alcools permettaient de maximiser la quantité de molécules en solution et de n'obtenir que très peu d'hydrochar à une température 160°C et un temps de réaction de 16h. Ces adjuvants ont donc été testés pour la carbonisation hydrothermale du hêtre.

Afin d'étudier l'influence de la présence d'alcools sur la HTC du hêtre, les expériences sont réalisées pendant 24h à 180°C pour un ratio liquide/solide de 10 et une concentration en alcool de 1M.

La Figure 3.9 présente les rendements et les teneurs élémentaires en fonction des alcools utilisés. Le méthanol et l'éthanol ont tous deux tendance à augmenter le rendement (probablement faussé par l'ajout initial de carbone avec les alcools) et la teneur en carbone et à diminuer plus ou moins fortement les teneurs en oxygène et en hydrogène par rapport aux expérimentations réalisées avec de l'eau. Néanmoins, le méthanol semble avoir plus d'influence que l'éthanol et que l'eau pure, avec des valeurs de taux de carbone plus élevées et de taux d'oxygène plus faibles.

Les taux de cendres sont présentés en Figure 3.10 et semblent indiquer une baisse du taux de cendres avec les alcools par rapport au hêtre mais celle-ci est moins importante que celle avec l'eau pure.

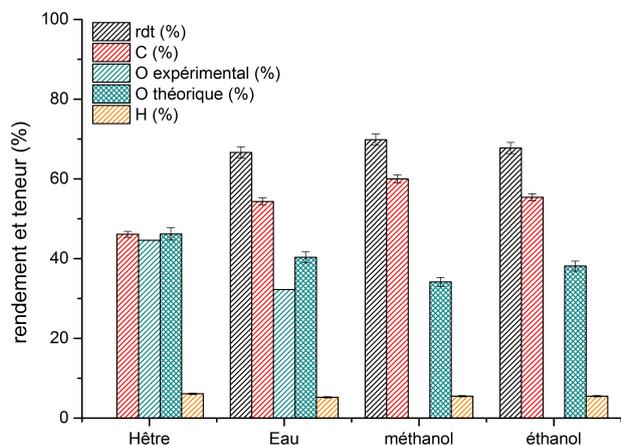


Figure 3.9: Influence des alcools sur le rendement et les teneurs élémentaires (hêtre, alcools, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

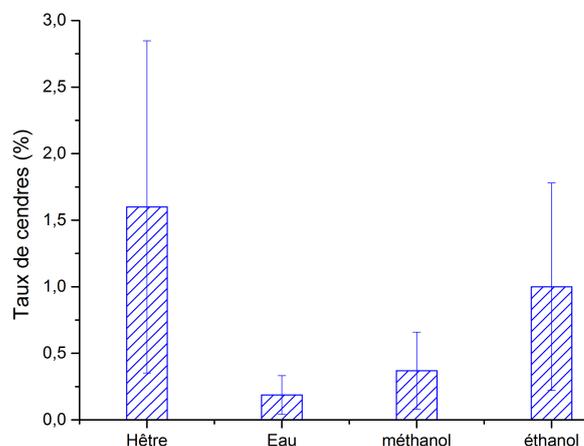


Figure 3.10: Influence des alcools sur le taux de cendres (hêtre, alcools, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

Les molécules présentes en solution sont présentées en Figure 3.11. Le furfural est encore la seule molécule présente dans le milieu, sa quantité est plus faible dans le cas des deux alcools, ce qui indique probablement une accélération de la vitesse par les alcools.

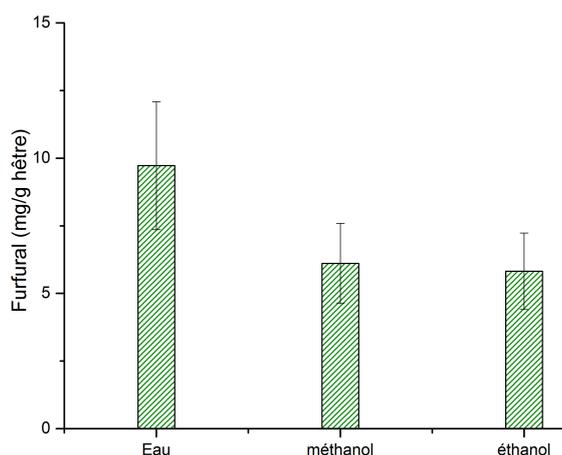


Figure 3.11: Influence des alcools sur la quantité de molécules (hêtre, alcools, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

Pour conclure, l'ajout d'alcools semble accélérer la vitesse de réaction de carbonisation hydrothermale, en effet les teneurs en carbone après 24h sont supérieures à celles dans l'eau pure tandis que la quantité de furfural présente dans le milieu diminue.

3.1.4 Les acides

Les expériences sont réalisées pendant 24h à un ratio liquide/solide de 10 et une température de 180°C. Deux concentrations en acide ont été testées : 1M et 10% en masse.

a) Les acides à une concentration de 1M

La Figure 3.12 présente les rendements et les teneurs élémentaires des hydrochars du hêtre en fonction du pKa des acides (1M) testés. Aux quelques incertitudes près, les acides forts ont un rendement moins élevé que les acides plus faibles (à partir d'un pKa de 2). La teneur en carbone augmente entre les pKa -3 et 0,25 puis diminue après. Ceci indiquerait que les acides forts déshydrateraient le bois, mais limiteraient sa polymérisation. Néanmoins, leurs ratios O/C devraient être meilleurs.

En ce qui concerne l'essai de l'acide carbonique (CO₂), celui-ci a été testé car il est vert, abondant, peu cher, et qu'il s'élimine par dégazage, cependant ce test s'est avéré peu concluant.

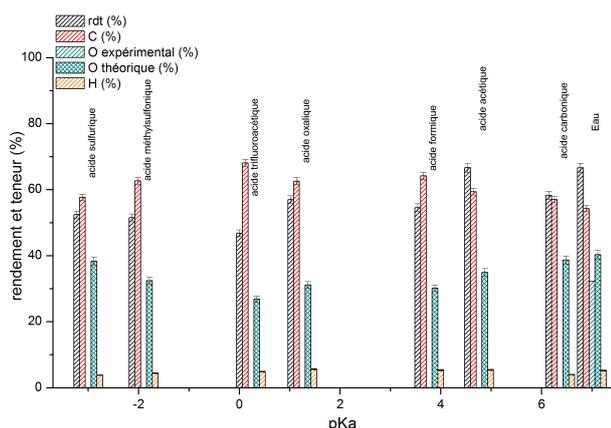


Figure 3.12: Influence des acides (1M) sur le rendement et les teneurs élémentaires (hêtre, acides (1M), L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

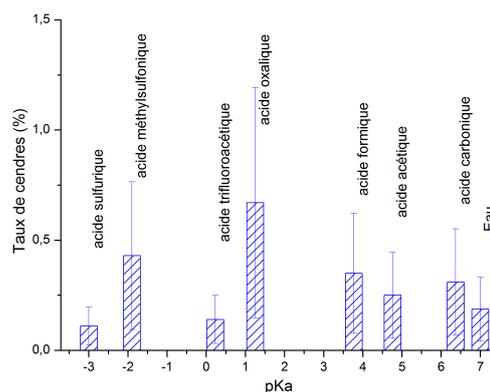


Figure 3.13: Influence des acides (1M) sur le taux de cendres (hêtre, acides (1M), L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

Les taux de cendres sont présentés en Figure 3.13 et semblent indiquer une baisse du taux de cendres par rapport au hêtre initial (1,6%) mais au vu de leur forte incertitude, il est difficile de discuter des résultats.

Le COT et les molécules présentes en solution sont présentées en Figure 3.14. Le COT n'a été mesuré que sur les solutions finales obtenues à partir de milieux n'apportant pas de carbone supplémentaire à la solution à savoir : l'eau, l'acide sulfurique et le dioxyde de carbone (acide carbonique). Plus le pKa est faible, plus la réaction semble avancée. En effet, plus le pKa augmente, plus la quantité d'acide lévulinique diminue et plus celle de furfural augmente. En revanche, pour l'acide sulfurique, aucune molécule n'est détectée en solution. Celui-ci est un acide très déshydratant mais il semble ralentir les réactions de polymérisation.

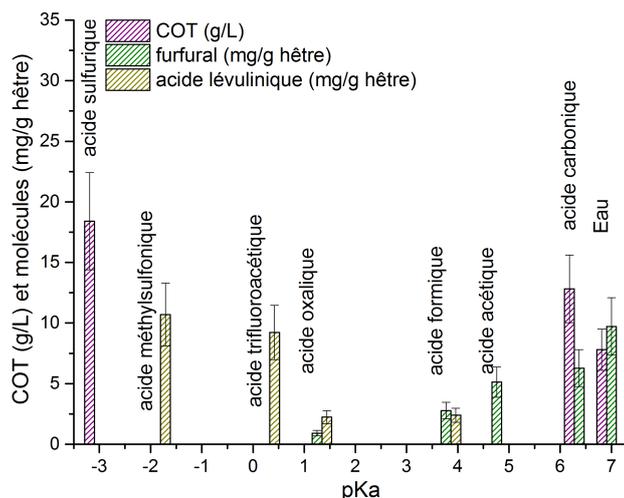


Figure 3.14: Influence des acides (1M) sur le carbone organique total et la quantité de molécules (hêtre, acides (1M), L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

b) Les acides à une concentration de 10% massique

La Figure 3.15 présente les rendements et les teneurs élémentaires des hydrochars du hêtre en fonction du pKa des acides (10% massique) testés. Le rendement augmente avec l'augmentation de la valeur du pKa (excepté dans le cas de l'acide formique, ceci est peut-être dû à sa forte concentration). La teneur en carbone augmente quant à elle jusqu'à un pKa de 1,25 et diminue à pKa plus élevé. Le taux d'oxygène diminue jusqu'à un pKa de 1,25 et augmente à pKa plus élevé. En ce qui concerne le taux d'hydrogène, excepté dans le cas de l'acide oxalique (5,7%), les acides et l'eau ont atteint un même taux aux alentours de 5,1-5,2%.

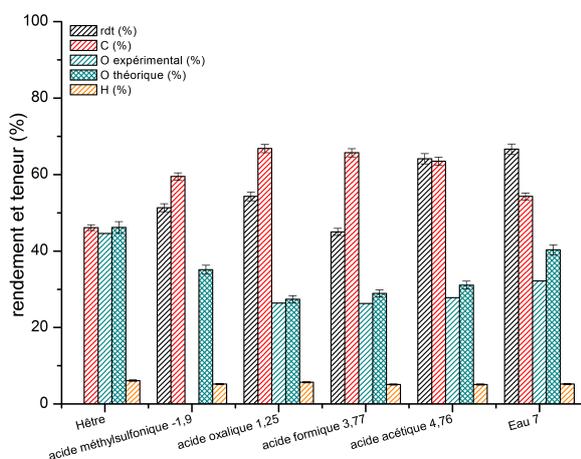


Figure 3.15: Influence des acides (10% m) sur le rendement et les teneurs élémentaires (hêtre, acides (10% m.), L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

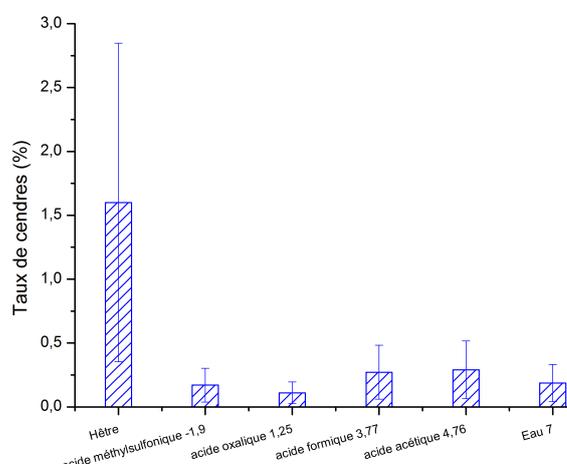


Figure 3.16: Influence des acides (10% m) sur le taux de cendres (hêtre, acides (10% m.), L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

Les taux de cendres sont présentés en Figure 3.16 et semblent indiquer (même si la barre d'erreur est élevée) qu'ils sont inférieurs à celui du hêtre de départ.

Les molécules obtenues sont présentées en Figure 3.17, comme à 1M, plus le pKa est faible, plus la réaction semble avancée. En effet, plus le pKa augmente, plus la quantité d'acide lévulinique diminue et plus celle de furfural augmente. En revanche, pour l'acide oxalique, les valeurs obtenues se situent plus entre l'acide formique et l'acide acétique. Ceci peut probablement s'expliquer par une concentration en acide plus élevée pour le formique que pour l'oxalique en terme de moles (2,6M contre 2,1M).

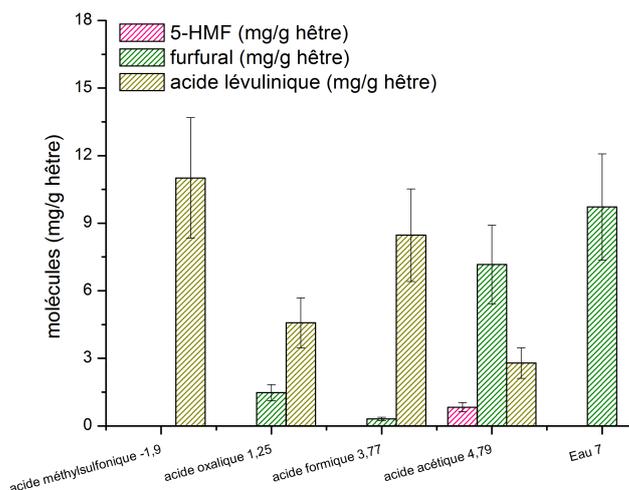


Figure 3.17: Influence des acides (10% m) sur la quantité de molécules (hêtre, acides (10% m.), L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

3.1.5 Conclusion sur les différents milieux

Parmi les différents milieux testés (Figure 3.18), l'acide formique a été le milieu choisi pour réaliser une étude cinétique similaire à celle de l'eau afin de trouver les conditions opératoires optimales à notre système. Le choix s'est porté sur l'acide formique car celui-ci est un bon compromis entre des ratios O/C et H/C se rapprochant le plus possible des matières fossiles et la production d'une autre molécule que le furfural.

3.1.6 L'acide formique

a) Influence de la concentration en acide formique

Afin d'observer l'influence de la concentration en acide formique, les échantillons ont été traités pendant 24h à 180°C à un ratio liquide/solide de 10 et des concentrations en acide formique de 0,01M, 0,1M, 1M et 2,6M. Les résultats pour ces deux dernières concentrations ont été présentés dans la partie précédente.

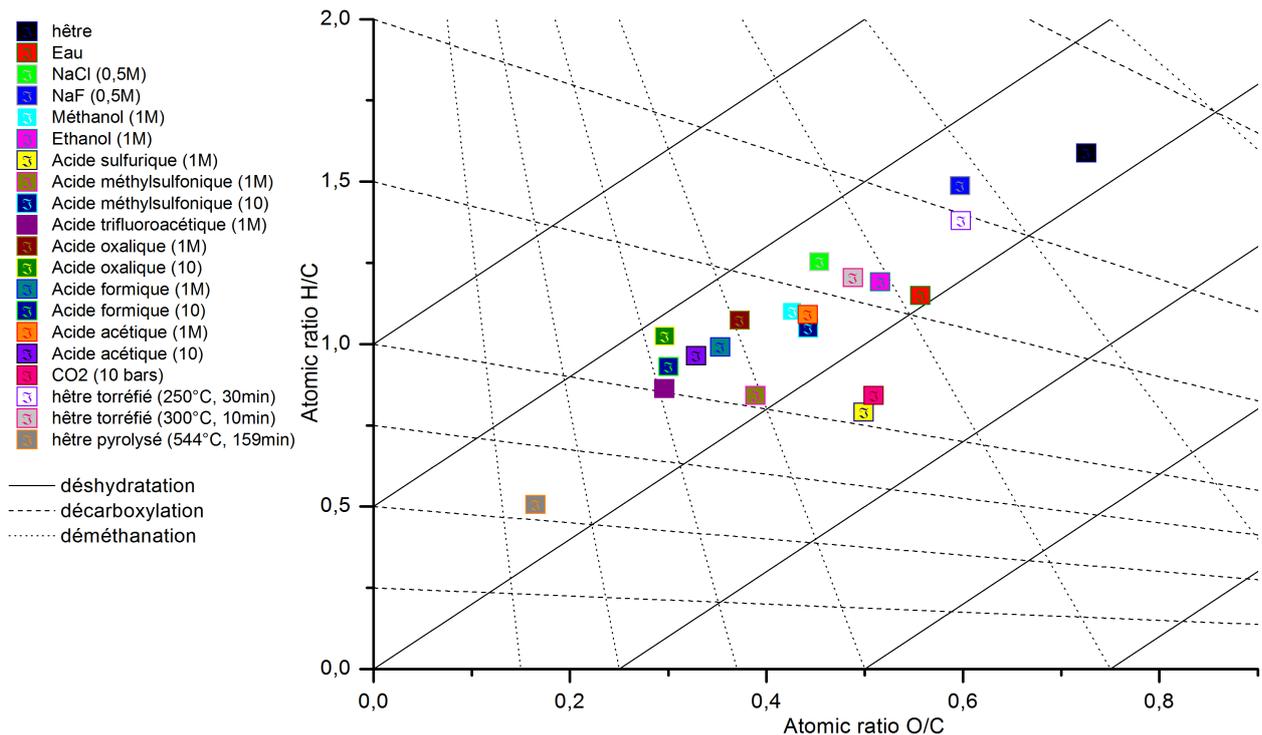


Figure 3.18: Diagramme de Van Krevelen du hêtre, des hydrochars différents milieux 24h 180°C, des hêtres torréfiés [148] et pyrolysé [173].

La Figure 3.19 présente le rendement, les teneurs élémentaires et les taux de cendres en fonction de la concentration en acide formique. Aux deux premières concentrations (0,01M et 0,1M), le rendement en hydrochar et leur teneur en hydrogène sont plus élevés que ceux de l'hydrochar produit avec comme milieu, l'eau. Ceux-ci diminuent avec l'augmentation de la concentration tandis que le taux de carbone augmente. Ce dernier semble atteindre un palier aux alentours de 65-66%. La teneur en oxygène diminue et semble atteindre un palier aux alentours de 29%.

La Figure 3.20 présente la quantité de molécules en solution en fonction de la concentration en acide formique. Plus la concentration en acide formique augmente, plus la quantité de furfural diminue et plus la quantité d'acide lévulinique augmente. Il est à noter que l'influence de l'acide formique sur la cinétique de réaction ne se voit réellement qu'à partir d'une concentration de 1M, avec l'apparition de l'acide lévulinique, une nette diminution du rendement en solide et de la teneur en hydrogène ainsi qu'une augmentation du taux de carbone.

Néanmoins au vu des résultats, la concentration en acide formique a été fixée à 2,6M (à savoir 10% en masse). Cette concentration semble optimale pour la quantité de molécules en solution et les teneurs élémentaires.

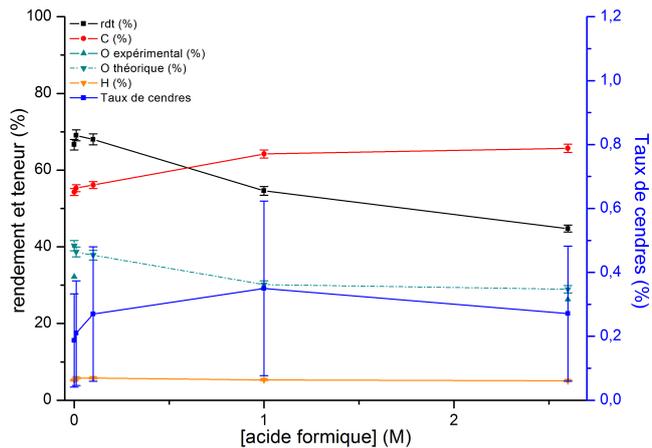


Figure 3.19: Influence de la concentration en acide formique sur le rendement, les teneurs élémentaires et le taux de cendres (hêtre, AF, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

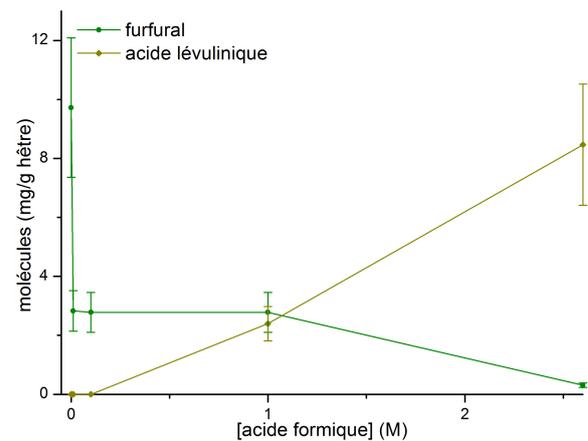


Figure 3.20: Influence de la concentration en acide formique sur la quantité de molécules (hêtre, AF, L/S=10, 180°C, 10bars, 24h).

b) Cinétique à 180°C

Les expériences de cinétique sont réalisées à un ratio liquide/solide de 10, une concentration de 2,6M en acide formique et une température de 180°C.

Le rendement, les teneurs élémentaires et les taux de cendres sont présentés en Figure 3.21 en fonction du temps. Le rendement diminue pour atteindre dès 12h un palier aux alentours de 45-46%.

Le taux de carbone dans le solide augmente et semble se stabiliser à partir de 24h à hauteur de 66-67%. La teneur en oxygène diminue petit à petit avec l'augmentation du temps de réaction et atteint une valeur après 48h autour de 27%. Quant au taux d'hydrogène, il ne varie guère.

Les taux de cendres semblent indiquer (même si la barre d'erreur est élevée) qu'ils sont inférieurs à celui du hêtre de départ.

A la différence de l'eau (une seule molécule), deux molécules sont présentes en solution (Figure 3.22) : le furfural et l'acide lévulinique. Le furfural est présent dès 2h de réaction, atteint son maximum après 4h de réaction puis diminue jusqu'à sa disparition après 16h de réaction. Quant à l'acide lévulinique, il n'est produit qu'à partir de 8h de réaction et sa concentration est quasi constante après 16h de réaction aux alentours de 8-9mg/g de hêtre.

En conclusion, contrairement au traitement à l'eau pure (Figure 3.23), le traitement à l'acide formique permet l'obtention d'un hydrochar ayant une composition finale en carbone bien plus élevée que celle de l'hydrochar obtenu avec l'eau pure (66% vs 56%). Néanmoins, comme la teneur en carbone est plus élevée, le rendement est plus faible. De surcroît, avec l'acide formique, de l'acide lévulinique est obtenu en plus du furfural déjà obtenu avec l'eau pure.

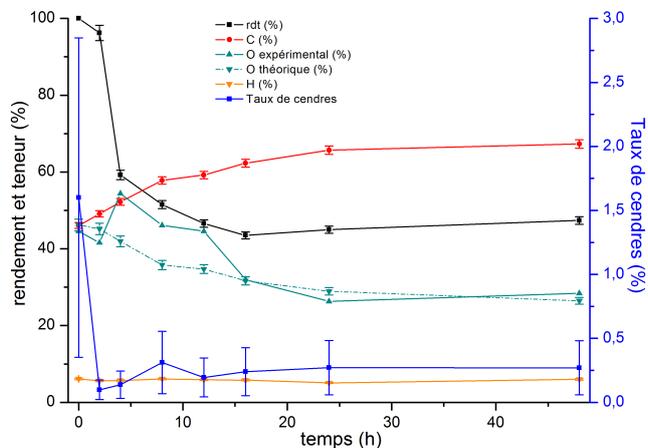


Figure 3.21: Influence du paramètre temps à 180°C sur le rendement, les teneurs élémentaires et le taux de cendres (hêtre, AF (10% m.), L/S=10, 180°C, 10bars).

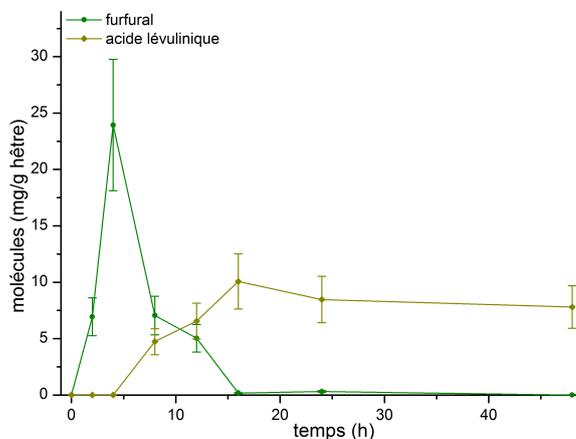


Figure 3.22: Influence du paramètre temps à 180°C sur la quantité de molécules (hêtre, AF (10% m.), L/S=10, 180°C, 10bars).

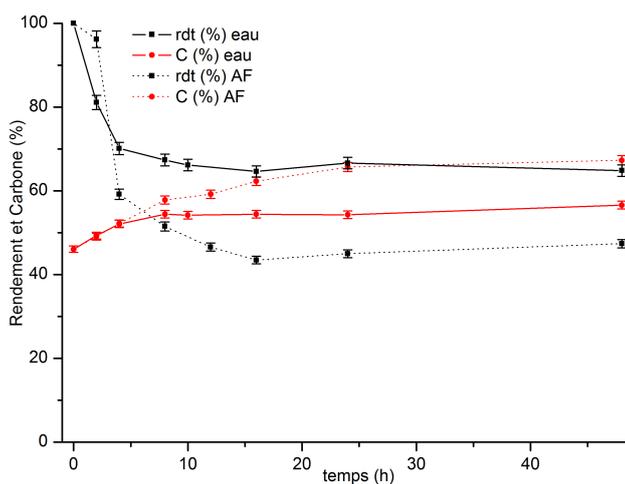


Figure 3.23: Rendement et teneur en carbone des hydrochars du hêtre à différents temps à 180°C dans l'eau pure et l'acide formique (10% m.) (hêtre, AF (10% m.), L/S=10, 180°C, 10bars).

3.2 Influence de la carbonisation hydrothermale sur le broyage

Les énergies de broyage ont été mesurées au CIRAD à Montpellier sur un broyeur à couteaux de marque RETSCH SM 100. Une grille introduite en sortie de broyeur permet de sélectionner la taille maximale des particules en sortie. Le broyeur est relié à un capteur de puissance (W), qui enregistre la puissance consommée sur chaque phase, toutes les 0,22sec. La courbe obtenue est ensuite tracée avec le logiciel Origin et son aire est calculée par la méthode des trapèzes. Cette aire sous la courbe est le résultat de l'intégration de la puissance. La valeur obtenue est l'énergie consommée pour broyer la masse de biomasse introduite dans le broyeur (Joules).

Des masses de biomasse comprises entre 130g et 350g ont été broyées. L'énergie de broyage du hêtre avant et après un traitement hydrothermal de 8h à 180°C dans l'eau est représentée sur la Figure 3.24 à deux tailles de grilles différentes (1mm et 2mm). Avant traitement, une énergie de plus de 140kWh/t est nécessaire pour broyer le hêtre à une taille inférieure à 1mm. Il faut 30kWh/t de moins pour une dimension inférieure à 2mm. En revanche, après traitement, cette énergie de broyage est réduite d'un facteur 2 à 3, avec une valeur de 50kWh/t quelle que soit la grille utilisée.

Pour conclure, la carbonisation hydrothermale en 8h permet de diminuer significativement l'énergie de broyage, de environ 60% pour une granulométrie inférieure à 1mm et de près de 50% pour celle inférieure à 2mm.

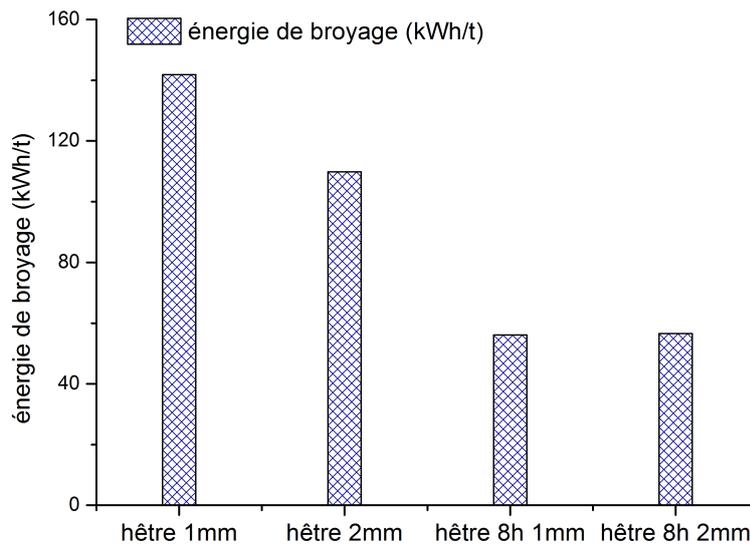


Figure 3.24: Energie de broyage (kWh/t) du hêtre et de l'hydrochar du hêtre pendant 8h à 180°C dans l'eau pure avec des grilles de 1mm et 2mm.

3.3 Influence du temps et du milieu sur la composition chimique des hydrochars du hêtre

Comme indiqué auparavant, le hêtre est composé de polysaccharides (cellulose et hémicelluloses) qui, une fois hydrolysés, fournissent des sucres quantifiables. Des méthodes existent pour les identifier et les quantifier. Ces méthodes sont décrites dans le paragraphe d) du Chapitre 1.2.2. De plus, l'application de ces méthodes permet d'accéder à des données sur les cinétiques de réaction de ces molécules lors des traitements de carbonisation hydrothermale.

3.3.1 Influence du temps

La Figure 3.25 représente la composition chimique du hêtre et des hydrochars du hêtre à différents temps à 180°C dans l'eau. Par rapport aux résultats précédents, deux temps supplémentaires ont été testés à 72h et 96h afin de vérifier les observations réalisées. Le hêtre de départ est composé de lignine et de polysaccharides composés de quatre sucres : arabinose, galactose, xylose et glucose. Au fur et à mesure de l'augmentation du temps de réaction, les sucres se transforment, dans un premier temps le galactane qui n'est plus présent dès 2h de réaction, l'arabinane, puis le xylane. Cela démontre une réactivité différente des divers types d'hémicelluloses. Les galactomannanes semblent être plus fragiles et se dégradent plus facilement que les arabinoxylanes. Le glucane, lui, augmente en proportion jusqu'à 10h puis diminue par la suite. Cette augmentation résulte de la dégradation des hémicelluloses, ce qui fait augmenter artificiellement la teneur en cellulose. La teneur en insolubles, quant à elle, augmente progressivement. Cette teneur est déterminée par la méthode Klason qui est utilisée d'ordinaire pour déterminer la teneur en lignine. Néanmoins comme expliqué dans le Chapitre 1 (cf. 1.2.2.d.), la fraction obtenue ne peut plus être appelée lignine en raison de la formation de cette fraction à partir des hémicelluloses et de la cellulose. Cette fraction étant insoluble au test de Klason, le nom d'insolubles lui a été donné. Par ailleurs, il est à noter qu'après 96h la transformation totale du bois ne semble pas terminée (présence de glucane résiduel dans les solides). Comme montré dans le Chapitre 1 sur la composition chimique et dans le Chapitre 2 partie sur la cellulose, cette dernière ne se convertit que très faiblement à 180°C, c'est probablement pourquoi à 96h, du glucane est encore présent.

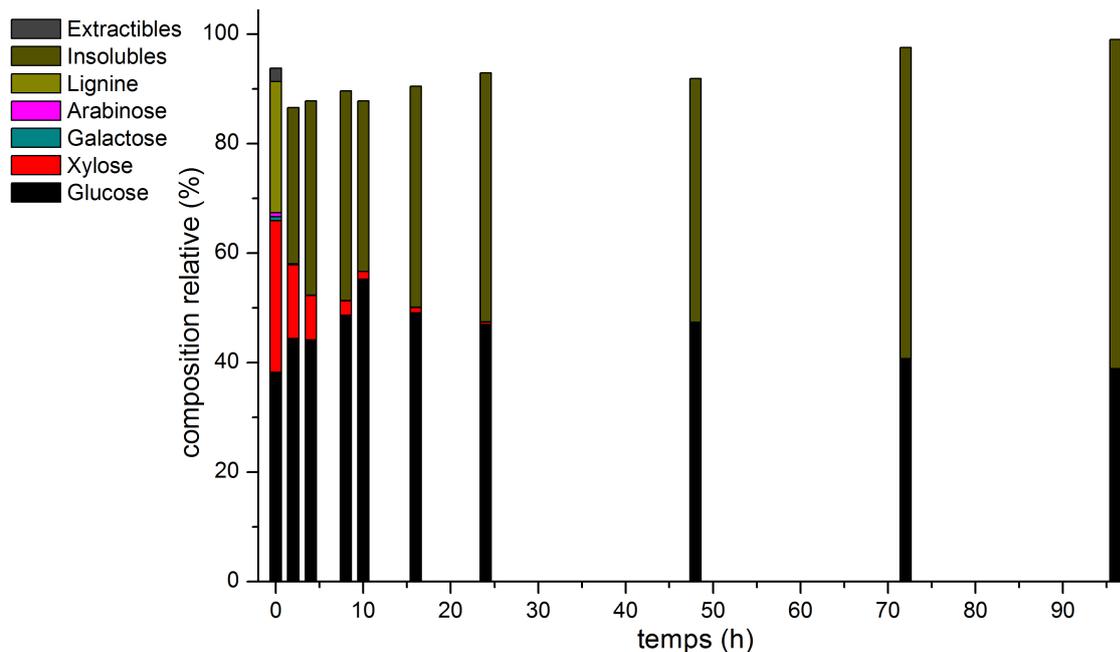


Figure 3.25: Composition chimique du hêtre et des hydrochars différents temps pendant 2h, 4h, 8h, 10h, 16h, 24h, 48h, 72h et 96h à 180°C.

3.3.2 Influence du milieu

La Figure 3.26 représente les teneurs en sucres du hêtre et des hydrochars du hêtre obtenus après carbonisation hydrothermale dans différents milieux à 180°C pendant 24h. L'ajout d'acides entraîne comme le montraient les analyses élémentaires et celles sur la phase liquide présentées ultérieurement, l'accélération de la réaction. En effet, avec les acides, plus la réaction est avancée et plus la quantité d'insolubles est élevée. En ce qui concerne le traitement à l'éthanol, le xylane et le mannane sont présents en plus grande quantité dans l'hydrochar que dans celui obtenu avec un traitement à l'eau. En revanche la quantité d'insolubles commence à devenir plus importante que celle du glucane. L'hydrochar obtenu avec l'éthanol semble être légèrement plus en avance que celui de l'eau mais sa transformation se produit probablement par un mécanisme différent de celui de l'eau car les hémicelluloses semblent être plus préservées. Les différents milieux sont classés de gauche à droite du moins avancé au plus avancé. Ces observations sont en accord avec les résultats précédemment obtenus en analyses élémentaires et GC-MS (cf. 3.1.3 à 3.1.5).

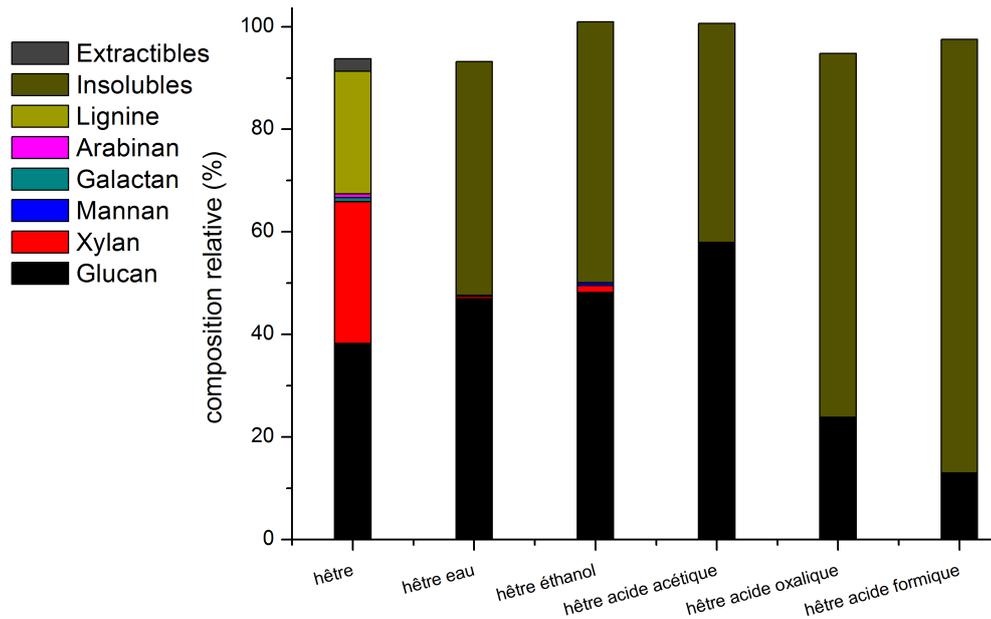


Figure 3.26: Composition chimique du hêtre et des hydrochars différents milieux : Eau, Ethanol 1M, Acides Acétique, Oxalique et Formique à 10%*m.*, pendant 24h à 180°C.

3.4 Influence du temps et du milieu sur la morphologie des hydrochars du hêtre

3.4.1 Influence du temps

Les images MEB du hêtre et des hydrochars obtenus à différents temps (8h, 24h, 48h, 72h et 96h) à 180°C sont présentées en Figures 3.27 et 3.28 à deux grossissements.

Pour le hêtre, au départ, on observe de nombreuses fibres lignocellulosiques parallèles, comme cela est le cas pour toutes les espèces de bois, en particulier les feuillus.

A 8h et 24h, les fibres de départ commencent à réagir formant des agrégats de plus en plus gros en surface. Dès 48h, la surface est recouverte de billes (taille d'environ 2,5µm) et de quelques objets 3D non sphériques. Et après 72h, la déstructuration complète des fibres est observée.

3.4.2 Influence du milieu

Les images MEB du hêtre et des hydrochars obtenus à partir de sept milieux différents (eau, éthanol, acides acétique, oxalique, formique, méthylsulfonique et trifluoroacétique) pendant 24h à 180°C sont présentées en Figures 3.29 et 3.30 à deux grossissements.

Les images sont classées par groupe selon les réactions différentes qui semblent se produire en surface.

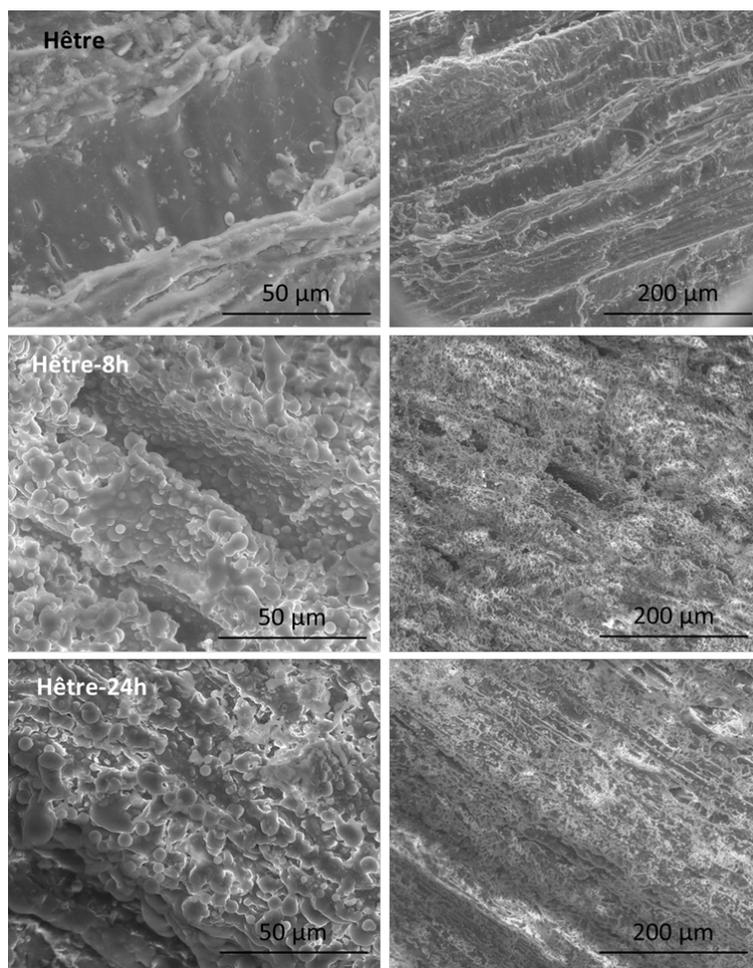


Figure 3.27: Images MEB (de haut en bas) du hêtre et des hydrochars différents temps pendant 8h, 24h et 48h à 180°C.

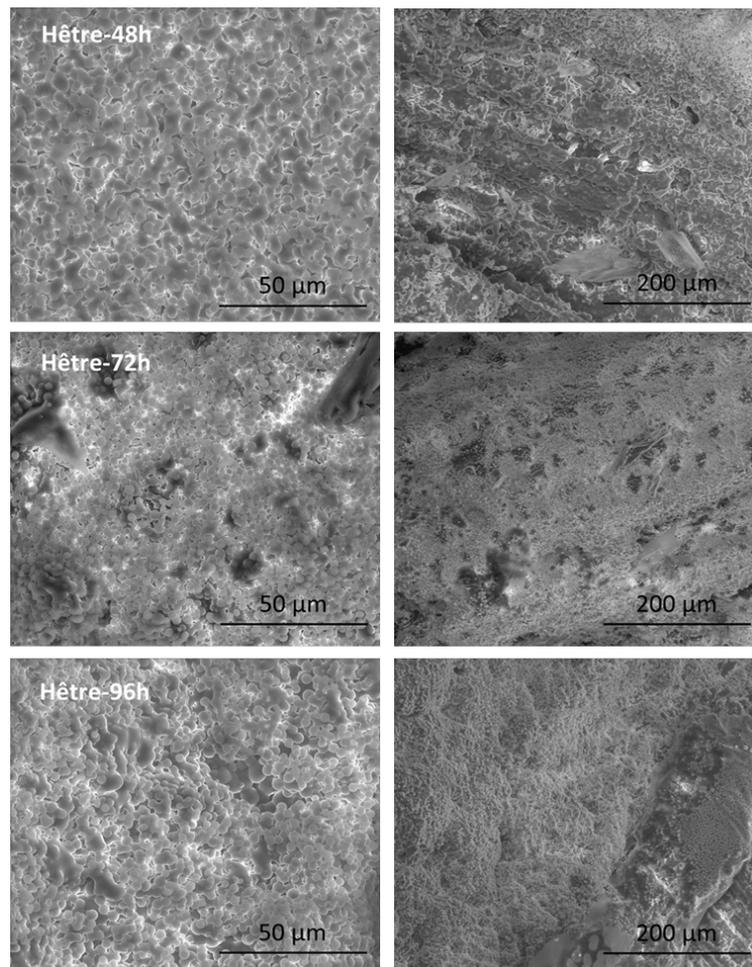


Figure 3.28: Images MEB (de haut en bas) des hydrochars différents temps pendant 72h et 96h à 180°C.

Le premier groupe correspond à celui de l'eau et des acides oxalique et formique. La formation de l'hydrochar (sphères) en surface est observée. Les deux acides présentent des sphères similaires à celles obtenues avec l'eau après 72h. Le bois étant un matériau plus complexe que les sucres, il est donc plus long à traiter, les acides accélérant la réaction de HTC (cf. 3.1.4), l'apparition de sphères indiquerait la transformation des celluloses ou/et des hémicelluloses du bois plus rapidement que lors d'un traitement à l'eau pure.

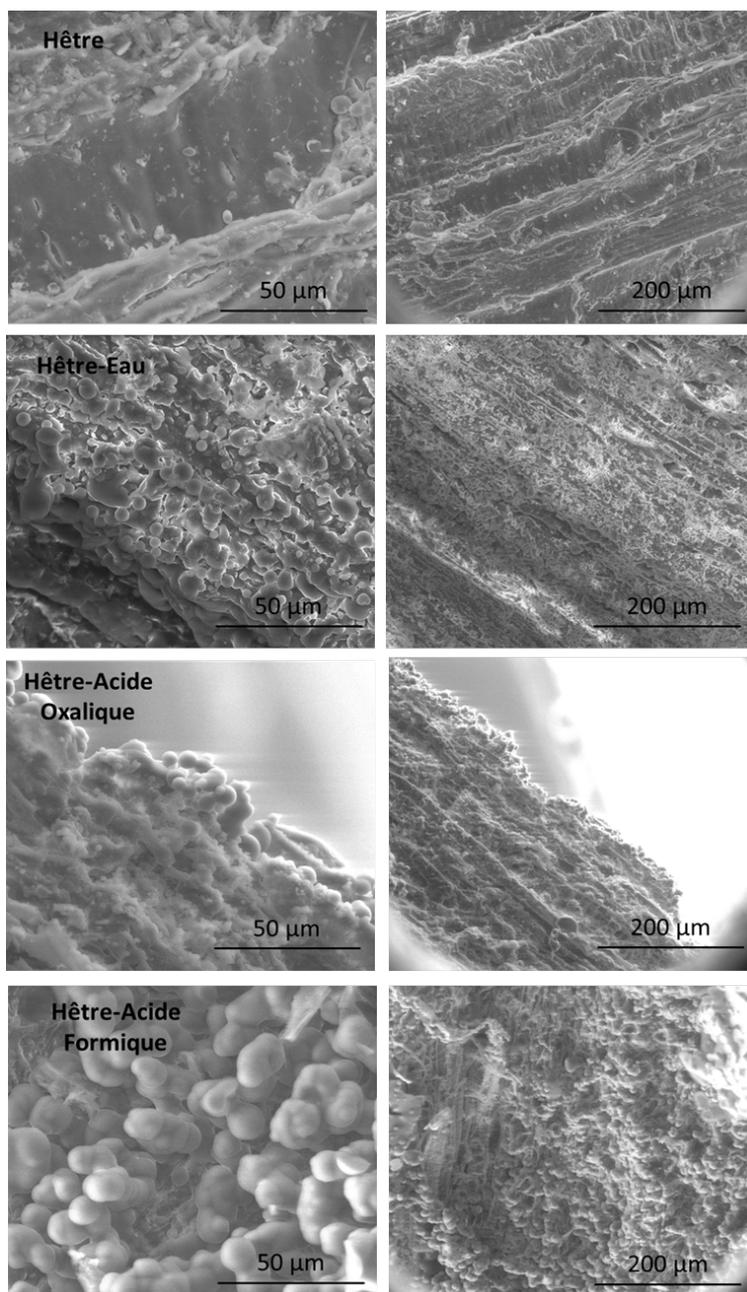


Figure 3.29: Images MEB (de haut en bas) du hêtre et des hydrochars différents milieux : Eau, Acide Oxalique 10% m., Acide Formique 10% m. pendant 24h à 180°C.

Les traitements aux acides méthylsulfonique et trifluoroacétique qui fournissent des hydrochars encore plus avancés qu'avec l'acide formique (teneurs en acide lévulinique

nettement supérieures), on n'observe quasiment plus de sphères en surface, celles-ci s'étant diluées dans le milieu réactionnel (énormément de particules présentes à côté des copeaux de bois restants). Ces deux acides semblent être l'étape suivante à celle du groupe composé de l'eau et des acides oxalique et formique.

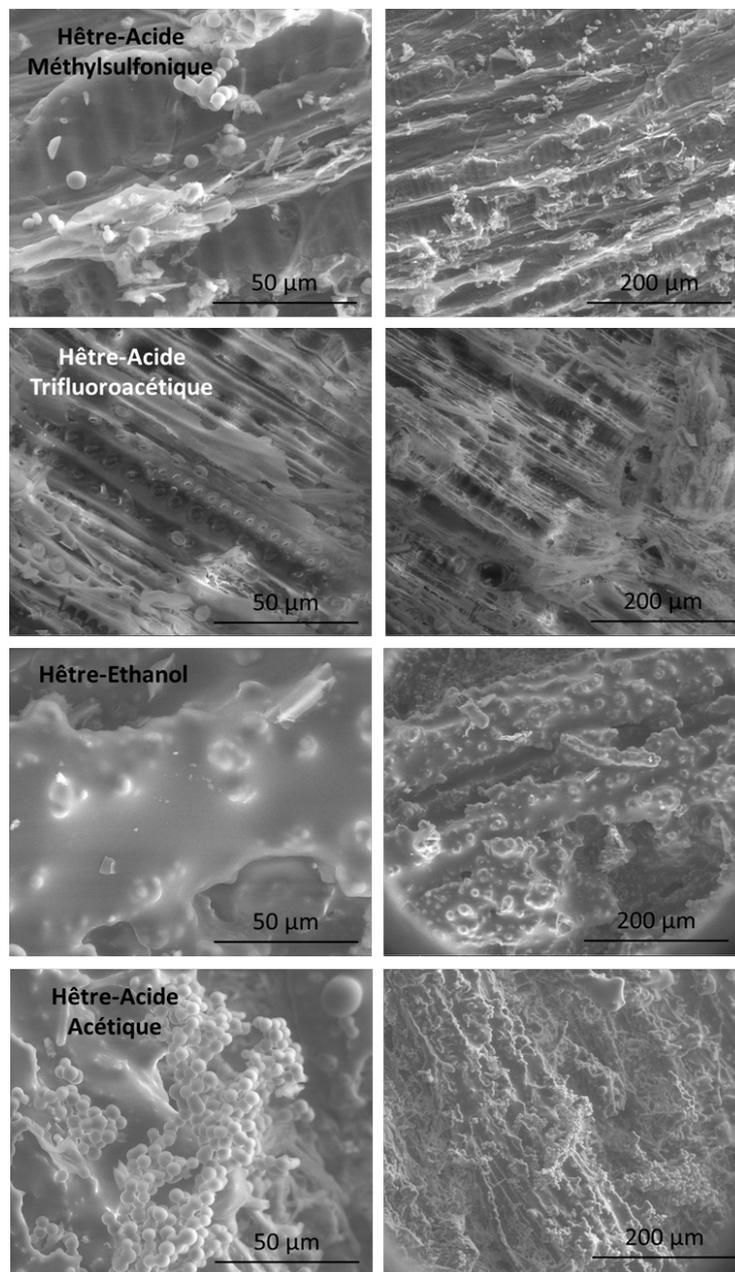


Figure 3.30: Images MEB (de haut en bas) des hydrochars différents milieux : Acide Méthylsulfonique 10% m., Acide Trifluoroacétique 1M, Ethanol 1M et Acide Acétique 10% m. pendant 24h à 180°C.

Concernant les deux derniers milieux, à savoir l'éthanol et l'acide acétique, les monomères sortent et viennent se recondenser sur les fibres ce qui donne cet aspect lissé. Cet aspect étant plus prononcé dans le cas de l'éthanol et afin de vérifier cette observation, la réaction du glucose en présence d'éthanol 1M a été réalisée. L'image MEB représentant cette expérience est présentée en Figure 3.31 et ce même aspect lissé est observé. Comme lors de l'analyse des teneurs en sucres, l'éthanol semble entraîner la transformation du bois mais par un mécanisme différent de celui des autres milieux.

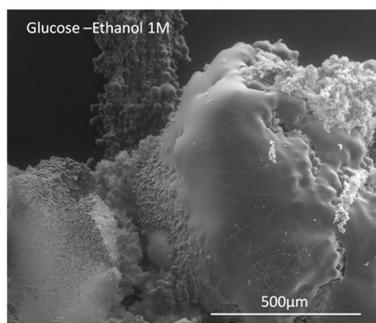


Figure 3.31: Image MEB de l'hydrochar obtenu par HTC du glucose à 180°C après 24h dans l'éthanol 1M.

Ainsi, la réaction de carbonisation hydrothermale semble se décliner en deux étapes en plus de celle du bois de départ :

1. bois originel sans traitement
2. formation d'hydrochar en surface
3. déstructuration des fibres.

Cependant, il est à noter que selon le milieu réactionnel, différents aspects structurels sont observés.

3.5 Choix des conditions d'expérimentations pour la diversification des biomasses (Chapitre 4)

Pour le traitement des autres biomasses (feuillus, résineux, biomasses agricoles et inclassables) présentées dans le Chapitre 4, deux conditions expérimentales différentes ont été sélectionnées. Pour cela, nous avons comparé les trois cinétiques testées, deux dans l'eau pure et une dans l'acide formique (Figures 3.32, 3.33 et 3.34) en s'intéressant plus particulièrement au ratio atomique O/C et à la quantité de molécules obtenue. En ce qui concerne l'eau pure (Figures 3.32 et 3.33), nous avons choisi de garder une température plus basse c'est à dire 180°C et un temps de réaction de 8h où le ratio O/C est du même ordre de grandeur que celui du 10h et une quantité de furfural de 15mg/g de hêtre.

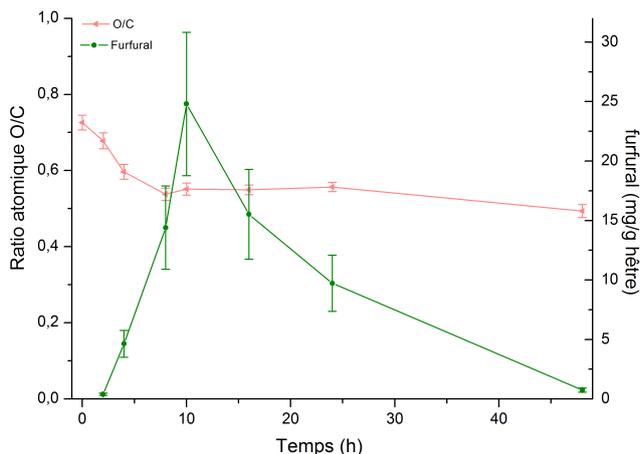


Figure 3.32: Ratio atomique O/C et quantité de molécules pour le hêtre à 180°C dans l'eau (hêtre, eau, L/S=10, 180°C, 10bars).

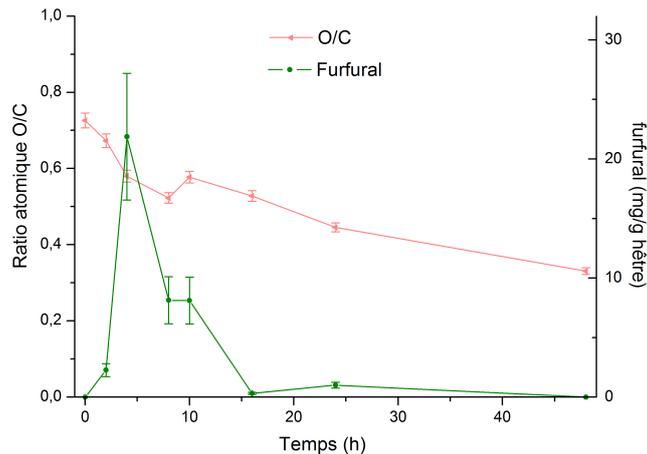


Figure 3.33: Ratio atomique O/C et quantité de molécules pour le hêtre à 200°C dans l'eau (hêtre, eau, L/S=10, 200°C, 15bars).

Pour l'acide formique (Figure 3.34), un temps de réaction de 24h a été sélectionné, en effet après 24h, de l'acide lévulinique est obtenu et une baisse significative du ratio atomique O/C est atteinte.

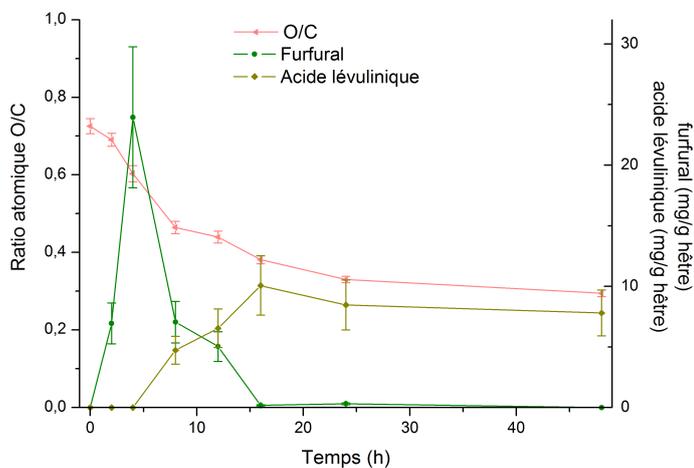


Figure 3.34: Ratio atomique O/C et quantité de molécules pour le hêtre à 180°C dans l'acide formique (10%*m*) (hêtre, AF (10%*m*.), L/S=10, 180°C, 10bars).

Pour conclure, les deux conditions opératoires sélectionnées sont donc :

- Eau pure, 180°C, 8h pour un ratio liquide/solide de 10
- Acide formique (10% massique), 180°C, 24h pour un ratio liquide/solide de 10.

3.6 Aspects procédés

3.6.1 Influence du ratio Liquide/Solide

La majorité des publications décrivant la carbonisation hydrothermale de biomasse se place à un ratio liquide/solide de 10, nous avons donc voulu regarder l'influence que pouvait jouer ce paramètre sur les carbones hydrothermaux et la quantité de molécules présentes en solution. Le Tableau 3.2 indique les différents ratios étudiés avec un temps de réaction de 24h et une température de 180°C.

Tableau 3.2: Paramètres liquide/Solide étudiés.

Liquide (g)	6	10	20	30
Solide (g)	3	3	3	3
Liquide/Solide	2	3,33	6,66	10

Comme le montre la Figure 3.35, le rendement en solide est constant (aux erreurs expérimentales près).

En ce qui concerne les teneurs élémentaires, celle en carbone est autour de 58% pour les trois premiers ratios et connaît une légère décroissance (54%) pour le point à 10. La teneur en oxygène diminue entre les deux premiers ratios et augmente à plus haut ratio. La teneur en hydrogène est de 6% pour les deux premiers ratios et de 5% pour les deux derniers. Au vu de la forte incertitude sur les taux de cendres, il est difficile de discuter des résultats.

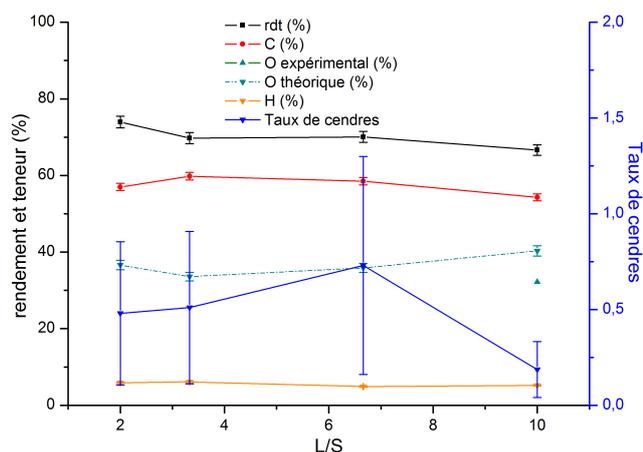


Figure 3.35: Influence du paramètre Liquide/Solide sur le rendement, les teneurs élémentaires et le taux de cendres (hêtre, eau, 180°C, 10bars, 24h).

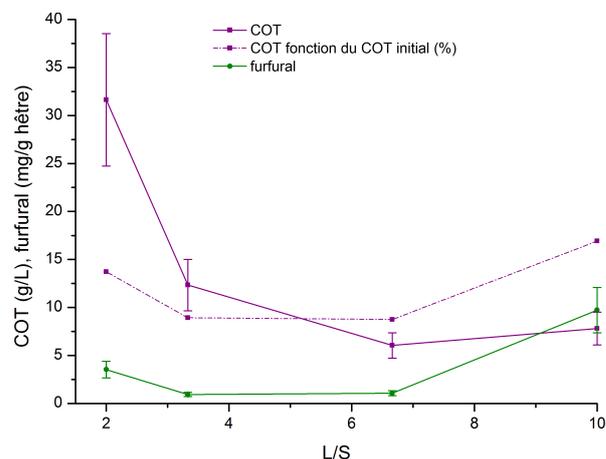


Figure 3.36: Influence du paramètre Liquide/Solide sur le carbone organique total, le ratio entre COT final et COT initial et la quantité de furfural (hêtre, eau, 180°C, 10bars, 24h).

Les analyses sur la phase liquide sont présentées en Figure 3.36. Si l'on s'en tient uniquement aux résultats COT bruts, la concentration finale en carbone total diminue ce qui est logique puisque la concentration en carbone initiale est de plus en plus faible. Si l'on

regarde le pourcentage auquel ces résultats correspondent par rapport à la quantité initiale de carbone, le rapport diminue entre les trois premières concentrations puis augmente pour le dernier ratio.

La seule molécule détectée dans les conditions d'expérimentations (éther comme milieu extractant) est le furfural. Sa présence dans le milieu est assez faible pour les trois premiers ratios (<5mg/g hêtre) et avoisine les 10mg/g hêtre. Le rendement en furfural est calculé selon la formule donnée par Zhang et al. [174] à savoir :

$$\text{Rendement}(\%) = 100 * \frac{\text{Concentration du produit (g/L)} * \text{Quantité liquide initiale (L)}}{\text{Quantité xylane dans biomasse (g)} * \text{coefficient stoechiométrique}}$$

Le coefficient stoechiométrique de conversion du xylane en furfural est de 0,727. Le rendement obtenu dans le cas du ratio liquide/solide de 10 est de 7,9%. La quantité obtenue de furfural est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour diverses biomasses par Becker et al [175]. Néanmoins, ceci correspond à de très faibles rendements, la littérature [174, 176] donnant des exemples de rendements compris entre 65 et 85% en partant de biomasses lignocellulosiques pour des expériences cherchant à améliorer le rendement en furfural par ajout d'acide par exemple.

Bien que le ratio liquide/solide ne semble guère influencer la chimie (rendement et compositions élémentaires), en termes de ratios atomiques, le O/C diminue jusqu'à 3,3 puis augmente tandis que le H/C diminue jusqu'à 6,6 puis augmente. En ce qui concerne le furfural, sa quantité diminue jusqu'à un ratio de 3,3 puis augmente. Ces deux observations (O/C plus faible et quantité de furfural faible) semblent indiquer l'accélération de la vitesse de réaction avec des ratios L/S inférieurs à 10. Parmi les ratios testés, un ratio L/S de 3,33 semble être le meilleur compromis en termes de compositions élémentaires et de quantité de furfural mais surtout en termes de génie des procédés car le fait de chauffer une plus petite quantité d'eau requiert une plus faible demande en énergie.

3.6.2 Influence du changement d'eau ou du changement de bois

Deux aspects procédés ont été testés, nous avons voulu observer l'influence que pouvait avoir le changement d'eau pure sur les mêmes 3g de bois ou la même eau sur 3g de bois hêtre différents.

La première série d'expériences a consisté à placer 3g de bois dans 30mL d'eau pure pendant 8h à 180°C. Après 8h de réaction, l'eau est extraite puis analysée et 30mL d'eau pure sont ajoutés au bois traité une première fois. Le hêtre est mis en contact avec de l'eau pure une, deux, trois ou quatre fois.

La seconde série a consisté à placer 3g de bois dans 30mL d'eau pendant 8h à 180°C. Après 8h de réaction, le hêtre est extrait, séché puis analysé et 3 nouveaux grammes de bois

sont ajoutés à l'eau dont le niveau est réajusté à chaque extraction de bois. La quantité de bois traité est comprise entre (1 x 3g) et (4 x 3g).

a) Influence du changement d'eau pure sur le même bois

Dans le cas du changement d'eau pure, plus on renouvelle l'eau pure et plus le rendement et la teneur en carbone (Figure 3.37) diminuent, tout comme le taux de cendres (Figure 3.38) qui dès deux changements d'eau a un taux inférieur à 0,05%. Les taux d'oxygène théorique et d'hydrogène augmentent quant à eux légèrement avec le changement d'eau pure.

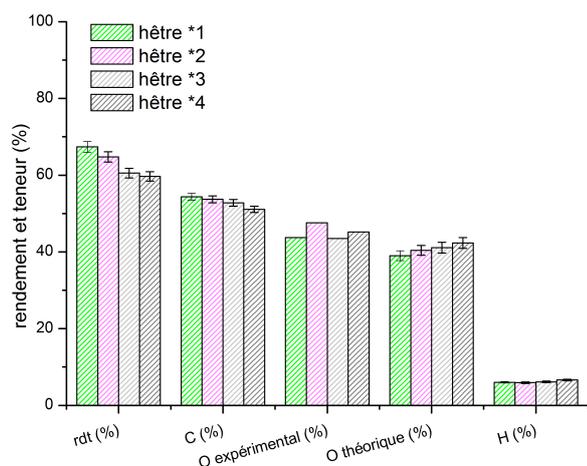


Figure 3.37: Influence du changement d'eau sur le rendement et les teneurs élémentaires (hêtre, eau, L/S=10, 180°C, 10bars, 8h).

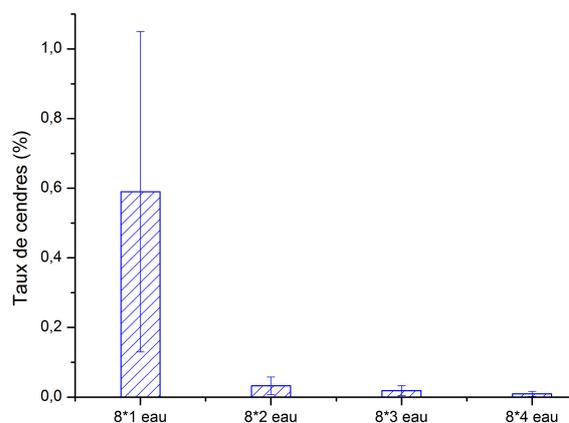


Figure 3.38: Influence du changement d'eau sur le taux de cendres (hêtre, eau, L/S=10, 180°C, 10bars, 8h).

En ce qui concerne l'analyse des phases liquides, le carbone organique total (Figure 3.39) baisse, tout comme la quantité de furfural (Figure 3.40), ce qui est cohérent avec l'évolution de la réaction. En effet au départ, les hémicelluloses et la cellulose se décomposent et forment donc du furfural qui est consommé au fur et à mesure de la réaction mais qui dans ce cas-là est substitué toutes les 8h et remplacé par de l'eau. Le furfural est donc logiquement de moins en moins produit par le hêtre.

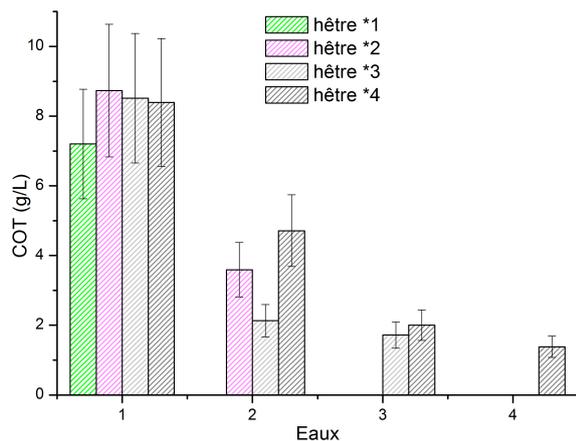


Figure 3.39: Influence du changement d'eau sur le carbone organique total (hêtre, eau, $L/S=10$, 180°C , 10bars, 8h).

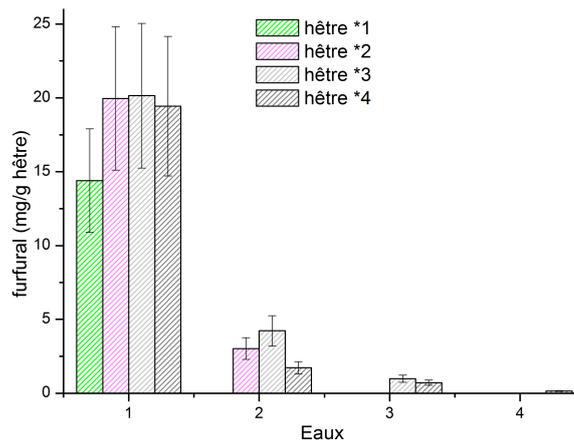


Figure 3.40: Influence du changement d'eau sur la quantité de furfural (hêtre, eau, $L/S=10$, 180°C , 10bars, 8h).

b) Influence de la même eau sur plusieurs bois

Dans le cas du renouvellement de bois, une légère augmentation du rendement (Figure 3.41) est observée, tandis que les teneurs en carbone, en oxygène théorique et en hydrogène ne semblent guère évoluer (Figures 3.42, 3.43 et 3.44).

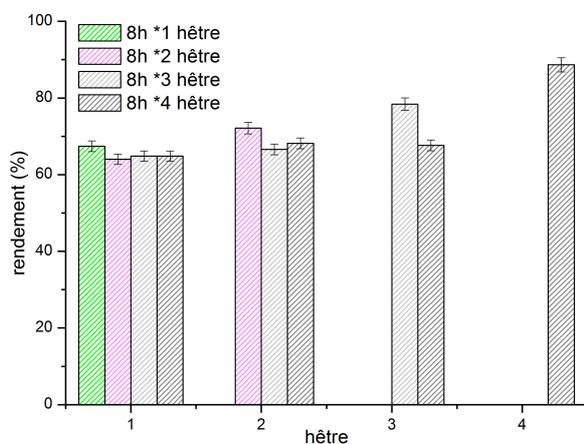


Figure 3.41: Influence de la même eau sur plusieurs bois sur le rendement (hêtre, eau, $L/S=10$, 180°C , 10bars, 8h).

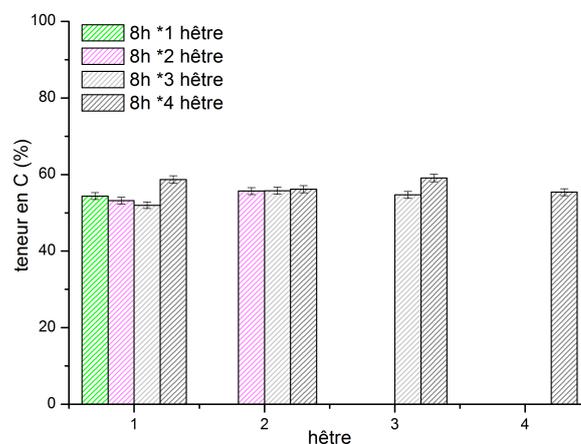


Figure 3.42: Influence de la même eau sur plusieurs bois sur la teneur en carbone (hêtre, eau, $L/S=10$, 180°C , 10bars, 8h).

Concernant l'analyse des phases liquides (Figure 3.45), le carbone organique total augmente quelque peu tandis que la quantité de furfural diminue, celui-ci est probablement consommé plus rapidement par le hêtre «nouveau».

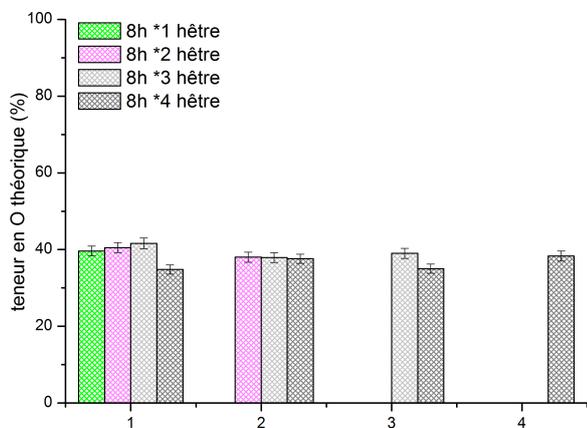


Figure 3.43: Influence de la même eau sur plusieurs bois sur la teneur en oxygène théorique (hêtre, eau, $L/S=10$, 180°C , 10bars, 8h).

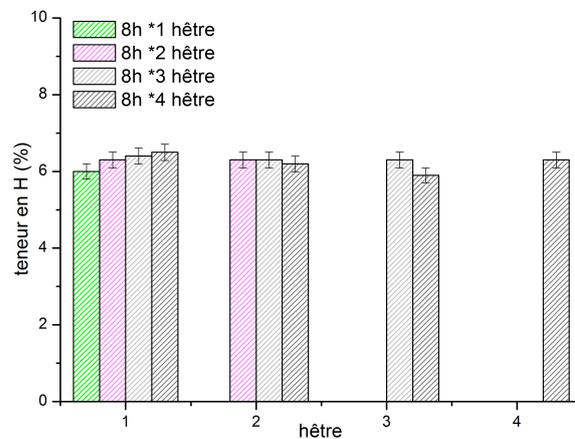


Figure 3.44: Influence de la même eau sur plusieurs bois sur la teneur en hydrogène (hêtre, eau, $L/S=10$, 180°C , 10bars, 8h).

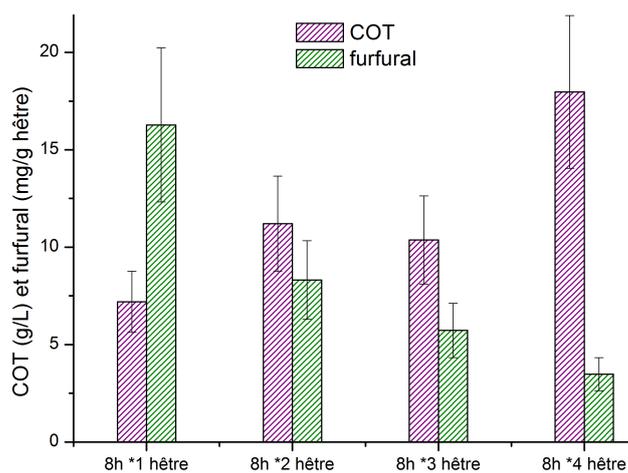


Figure 3.45: Influence de la même eau sur plusieurs bois sur le carbone organique total et la quantité de furfural (hêtre, eau, $L/S=10$, 180°C , 10bars, 8h).

3.7 Conclusion

Au cours de ce chapitre, l'influence de différents paramètres sur la carbonisation hydrothermale du hêtre a été étudiée. Ces observations sont récapitulées dans le Tableau 3.7 qui montre l'impact des différents paramètres sur les compositions élémentaires, les molécules et la morphologie des hydrochars obtenus lors de la HTC du hêtre.

Les expériences ont mis en évidence l'influence du temps, de la température et du ratio liquide/solide sur la HTC. La température augmente la vitesse de la réaction. Néanmoins, à 200°C comme à 180°C et après 48h de réaction, la composition finale du char ne semble pas atteinte. En ce qui concerne le ratio L/S, un ratio de 3,33 semble être le ratio optimal pour la conversion du hêtre en hydrochar avec un ratio O/C le plus faible possible.

En ce qui concerne l'ajout d'adjuvants dans le milieu, la présence de NaCl semble accélérer la réaction tandis que celle de NaF semble la freiner. L'ajout d'alcools permet elle aussi l'accélération de la vitesse, le méthanol ayant plus d'impact que l'éthanol sur la HTC. Les acides peu importe leur pKa, fournissent des hydrochars ayant des ratios atomiques en O/C inférieurs à celui obtenu en présence d'eau seulement, ce qui montre l'accélération de la vitesse. A une concentration de 1M, l'acide trifluoroacétique est celui qui présente les meilleurs rendements tandis qu'à 10% m., l'acide formique est le meilleur compromis.

Concernant la composition chimique du hêtre et des hydrochars, l'analyse des teneurs en sucres a indiqué la transformation des hémicelluloses plus rapidement que celle de la cellulose. Dans l'eau, après 96h de réaction, la transformation du hêtre en hydrochar composé à 100% d'insolubles n'est pas encore totale. Avec les acides, cette transformation est bien plus rapide et après 24h, l'hydrochar obtenu après traitement à l'acide formique 10% m. est le plus avancé. Il est à noter que dans le cas de l'éthanol, certaines hémicelluloses sont converties plus lentement qu'avec les autres milieux.

En ce qui concerne les molécules obtenues, le traitement à l'eau pure n'entraîne la formation que d'un seul produit : le furfural. A 180°C, sa quantité maximale est atteinte après 10h de réaction et il est toujours en solution après 48h tandis qu'à 200°C, le maximum est atteint en 4h et il n'est plus en solution après 16h. Comme pour les systèmes modèles, aucun produit n'a été identifié dans le cas du NaF. Le NaCl et les alcools entraînent la diminution de la teneur en furfural, prouvant l'accélération de la vitesse. Seul bémol concernant le NaCl, la présence de 5-HMF dans le milieu qui est quelque peu étrange. Avec les acides, une autre molécule en plus du furfural est obtenue : l'acide lévulinique. A une concentration de 1M, celui-ci est présent pour les acides ayant des pKa compris entre -2 et 4, à une quantité de moins en moins élevée (-1,9 > 3,77). Le furfural est quant à lui présent avec les acides ayant des pKa allant de 1 à 7, et sa quantité augmente avec la faiblesse du pKa.

Les compositions élémentaires et la teneur en molécules ont permis la détermination d'un autre milieu de traitement que l'eau, l'acide formique à 10% m. qui correspondait au

Tableau 3.3: Conclusion sur la HTC du hêtre (FF=Furfural, AL=Acide lévulinique).

	compositions élémentaires	molécules	morphologie	commentaires
Temps	diminution O/C et H/C	FF augmente jusqu'à 10h puis diminue (présent entre 2h et 48h)	formation de billes en surface et après 72h destruction complète des fibres	Après 48h, palier toujours pas atteint, la réaction ne semble pas terminée
Température	diminution O/C et H/C	FF augmente jusqu'à 4h puis diminue et n'est plus présent à partir de 16h	-	Accélération de la cinétique de réaction, mais composition finale du char ne semble pas atteinte
Ratio L/S	O/C diminue jusqu'à 3,3 et augmente H/C diminue jusqu'à 6,6 et augmente	FF diminue jusqu'à un ratio de 3,3 et augmente ensuite	-	Le meilleur ratio serait de 3,33
milieu				
Sels: NaCl et NaF (0,5M)	diminution O/C et augmentation H/C avec NaCl augmentation O/C et H/C avec NaF	diminution FF et présence de 5-HMF avec NaCl et rien avec NaF	-	L'ajout de NaCl semble accélérer la cinétique (obtention de bons ratios atomiques)
Alcools	diminution O/C avec alcool (méthanol > éthanol) H/C similaires	diminution FF	Avec éthanol, surface - rugueuse, mécanisme de transformation différent	Accélération de la cinétique de réaction, impact du méthanol > éthanol
Acides 1M	diminution O/C jusqu'à 0,23 puis augmente augmentation H/C jusqu'à 1,25 puis fluctue	AL diminue entre pKa -2 et 4 FF augmente entre pKa 1 et 7	Présence de billes et destruction des fibres plus rapidement qu'avec l'eau (24h vs 72h avec l'eau) avec les acides	Meilleur acide: acide trifluoroacétique pb: présence de Fluor
Acides 10% <i>m</i> .	diminution O/C jusqu'à 1,25 puis augmente diminution H/C jusqu'à 4 puis augmente	FF diminue entre 1,25 et 3,77 puis augmente AL fluctue entre -1,9 et 4,79 5-HMF présent à 4,79		Meilleur compromis: acide formique
CHOIX du milieu : Acide Formique 10% <i>m</i> .				
Temps (AF)	diminution O/C et H/C	FF augmente jusqu'à 4h puis diminue et n'est plus présent à partir de 16h AL présent dès 8h et constant dès 16h	-	Temps choisi 24h pour récupération AL

meilleur compromis. Une cinétique similaire à celle réalisée dans l'eau à 180°C a été réalisée et a montré une baisse des ratios O/C et H/C plus rapide qu'avec l'eau. Comme à 200°C, la quantité maximale de furfural est atteinte après 4h et il n'est plus en solution après 16h. L'acide lévulinique est formé dès 8h et sa quantité est constante dès 16h.

L'analyse de la morphologie des solides a montré que des billes se forment en surface plus ou moins rapidement selon le milieu. De la même façon, la déstructuration des fibres est observée dès 24h avec certains acides alors que lors d'un traitement à l'eau, 72h sont requises. Par ailleurs, le mécanisme ayant lieu lors d'un traitement à l'éthanol semble différent de celui se produisant avec les autres milieux, comme les analyses de compositions chimiques semblaient l'indiquer.

Les divers paramètres testés ont donc entraîné d'importantes modifications sur les compositions élémentaires et chimiques, les molécules obtenues et la morphologie des hydrochars. Ce dernier point induit le changement des propriétés mécaniques des hydrochars obtenus comme l'a montré l'analyse de l'énergie de broyage.

Pour conclure, afin d'obtenir un hydrochar possédant les meilleurs ratios O/C et H/C possibles en un temps le plus court possible, il faudrait augmenter la température de réaction, se placer à un ratio L/S de l'ordre de 3 et ajouter un acide au milieu.

Chapitre 4

Diversification des biomasses

Dans ce chapitre, l'influence des deux conditions expérimentales sélectionnées au chapitre précédent est observée sur diverses biomasses issues de différents groupes (feuillus, résineux, biomasses agricoles et autres).

D'un point de vue économique et pratique, il est essentiel de s'intéresser à la carbonisation hydrothermale de différentes biomasses afin de pouvoir potentiellement envisager un procédé versatile permettant de traiter tout type de matière lignocellulosique.

L'objectif de ce chapitre, est donc d'étudier l'influence de l'essence et/ou du groupe sur les produits de carbonisation mais également de vérifier si les autres biomasses quel que soit leur groupe sont susceptibles de conduire à des résultats comparables à ceux obtenus avec le hêtre. Dans ce chapitre, le terme d'essence désigne une espèce d'arbre (par exemple : le hêtre, l'épicéa...) et ces essences appartiennent à un groupe (feuillus, résineux, biomasses agricoles ou inclassables).

Les feuillus regroupent les essences de hêtre, chêne, saule, peuplier, eucalyptus, châtaignier, robinier et olivier et les résineux celles d'épicéa, pin et Douglas. Le groupe des biomasses agricoles est composé du panic érigé, sorgho, triticales vesce, luzerne et paille de riz ; et celui des inclassables de broyat divers (bois fin de vie), broyat palette, cerisier et sarments de vigne.

Dans le chapitre précédent, il a été mis en évidence qu'en fonction des conditions opératoires, des hydrochars plus ou moins avancés ainsi que différentes molécules pouvaient être obtenus. De ce fait, pour cette étude, deux conditions opératoires ont été sélectionnées :

- Eau, 180°C, 8h pour un ratio liquide/solide de 10,
- Acide formique (10% m.), 180°C, 24h pour un ratio liquide/solide de 10.

Celles-ci ont été appliquées aux différentes biomasses classées selon leur groupe d'appartenance.

4.1 Influence de l'essence : Différents feuillus

Dans un premier temps, des biomasses du groupe des feuillus ont été testées, elles sont comparées aux résultats obtenus avec la biomasse modèle qui fait elle-aussi partie de ce groupe.

4.1.1 Analyses sur le solide

Afin d'étudier cette influence, des analyses sur la phase solide ont été réalisées : rendement, teneurs élémentaires, taux de cendres, teneurs en sucres et morphologie des carbones.

a) Le rendement

Le Tableau 4.1 présente les rendements obtenus pour les bois feuillus testés dans les conditions expérimentales.

Comme pour le hêtre, la majorité des biomasses (excepté les feuilles d'olivier) voient leur rendement diminuer entre 8h dans l'eau pure et 24h de réaction dans l'acide formique. Après 8h de réaction dans l'eau, les biomasses ont perdu entre 25 et 35% de leur masse initiale, à l'exception des oliviers (>50%). Tandis qu'après 24h de réaction dans l'acide formique, les biomasses ont perdu entre 45 et 60% de leur masse initiale.

Tableau 4.1: Rendement (%) des différentes essences à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique

Feuillus	Hêtre	Peuplier	Chêne	Saule	Châtaignier
8h-180°C-eau	67	73	77	69	66
24h-180°C-AF	45	42	55	52	48
Feuillus	Robinier	Eucalyptus	Olivier RM	Olivier feuilles	
8h-180°C-eau	70	73	48	47	
24h-180°C-AF	46	48	44	47	

b) La teneur en carbone

Le Tableau 4.2 présente les teneurs en carbone obtenues pour les bois feuillus aux deux conditions expérimentales.

Comme pour le hêtre, la teneur en carbone des biomasses augmente. Après 8h de réaction dans l'eau, les biomasses ont gagné env. 8% de carbone par rapport à leur teneur initiale, à l'exception du chêne et des rémanents et feuilles d'olivier qui ont des teneurs similaires à celles des bois de départ. Dans le cas du chêne, une explication possible pourrait être sa teneur élevée en lignine comparée aux autres feuillus, ce qui serait en accord avec les observations de Dinjus et al. [99] (cf. Etat de l'art 3.3.1.c) qui explique que les biomasses ayant une forte teneur en lignine n'avaient que les composants solubles qui se convertissaient. Après 24h de réaction dans l'acide formique, les hydrochars ont gagné env. 20% de carbone en plus par rapport à la concentration initiale, sauf pour les rémanents et feuilles d'olivier qui n'ont gagné que respectivement 14% et 3%.

Tableau 4.2: Teneur en carbone (%) des différentes essences à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique

Feuillus	Hêtre	Peuplier	Chêne	Saule	Châtaignier
Départ	46,1	47,0	45,2	46,5	46,5
8h-180°C-eau	54,4	53,2	45,3	56,5	55,3
24h-180°C-AF	65,7	66,7	64,2	64,4	66,3
Feuillus	Robinier	Eucalyptus	Olivier RM	Olivier feuilles	
Départ	46,3	45,6	52,6	56,3	
8h-180°C-eau	54,1	54,9	52,3	56,9	
24h-180°C-AF	65,8	67,4	66,8	59,3	

c) La teneur en oxygène

Le Tableau 4.3 présente les teneurs en oxygène obtenues pour les feuillus aux deux conditions expérimentales.

Comme pour le hêtre, la teneur en oxygène des biomasses diminuent légèrement (compris entre 0 et 9%) après 8h de réaction dans l'eau. Tandis qu'après 24h de réaction dans l'acide formique, la majorité des feuillus ont perdu entre 15% et 20% d'oxygène par rapport à leur teneur initiale, excepté les oliviers (rémanent 9% ou feuilles 1%).

Tableau 4.3: Teneur en oxygène (%) des différentes essences à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique

Feuillus	Hêtre	Peuplier	Chêne	Saule	Châtaignier
Départ	44,6	46,7	43,9	44,9	47,1
8h-180°C-eau	43,7	41,0	44,4	37,3	38,7
24h-180°C-AF	26,3	28,3	28,0	29,9	28,9
Feuillus	Robinier	Eucalyptus	Olivier RM	Olivier feuilles	
Départ	46,8	46,7	39,1	28,8	
8h-180°C-eau	39,3	38,0	39,2	27,7	
24h-180°C-AF	28,2	28,1	28,1	28,1	

d) La teneur en hydrogène

Le Tableau 4.4 présente les teneurs en hydrogène obtenues pour les feuillus aux deux conditions expérimentales.

De la même façon que pour la teneur en oxygène, les biomasses voient leur teneur en hydrogène légèrement diminuer (compris entre 0,1% et 0,7%) après 8h de réaction dans l'eau. Seul le chêne a sa valeur qui a fortement diminué (-1,3%) tandis que les oliviers ont leur valeur à 8h supérieure à celle de départ, les hydrochars se sont peut-être réhydratés. En revanche, après 24h de réaction dans l'acide formique, les hydrochars ont perdu entre 0,8 et 1,6% d'hydrogène par rapport à la concentration initiale, sauf les feuilles d'olivier qui ont une teneur similaire à celle de départ.

Tableau 4.4: Teneur en hydrogène (%) des différentes essences à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique

Feuillus	Hêtre	Peuplier	Chêne	Saule	Châtaignier
Départ	6,1	6	5,3	6	5,8
8h-180°C-eau	6	5,7	4,0	5,3	5,1
24h-180°C-AF	5,1	4,9	4,5	5,0	4,6
Feuillus	Robinier	Eucalyptus	Olivier RM	Olivier feuilles	
Départ	6,1	5,8	6,1	6,6	
8h-180°C-eau	6,0	5,7	6,7	8,6	
24h-180°C-AF	4,6	4,2	4,5	6,5	

e) Le taux de cendres

Le Tableau 4.5 présente les taux de cendres obtenus pour les feuillus aux deux conditions expérimentales.

Les taux de cendres semblent diminuer fortement après 8h dans l'eau et encore plus fortement après 24h dans l'acide formique à l'exception du robinier qui a son taux de cendres à 24h supérieur à celui après 8h.

Tableau 4.5: Taux de cendres (%) des différentes essences à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique

Feuillus	Hêtre	Peuplier	Chêne	Saule	Châtaignier
Départ	1,60	1,76	9,59	2,06	2,87
8h-180°C-eau	0,59	0,15	6,29	0,90	0,90
24h-180°C-AF	0,27	0,13	3,27	0,65	0,24
Feuillus	Robinier	Eucalyptus	Olivier RM	Olivier feuilles	
Départ	2,07	2,13	2,24	8,30	
8h-180°C-eau	0,57	1,37	1,75	6,84	
24h-180°C-AF	1,40	0,33	0,62	6,07	

f) Composition chimique

Les Figures 4.1 à 4.3 représentent la composition chimique des différents feuillus, la 4.1 avant traitement, la 4.2 après 8h de réaction dans l'eau et la 4.3 après 24h de réaction dans l'acide formique. Bien qu'appartenant au même groupe, les biomasses de départ présentent des teneurs en sucres composant les polysaccharides très variables. A l'exception du hêtre qui n'est composé que de lignine et des quatre sucres (arabinose, galactose, xylose et glucose), les huit autres feuillus sont constitués de lignine, des quatre mêmes sucres, et un supplémentaire : le mannose. Les biomasses de départ contiennent aussi des extraits qui ne sont plus analysés après carbonisation puisque l'on considère que les biomasses ont été extraites lors de la HTC.

La teneur en lignine des feuillus varie de 23,5% à 27% pour la grande majorité sauf pour le chêne dont la valeur est à plus de 35%. Le hêtre est le feuillu qui contient le plus de xylane (>27%), contrairement aux feuilles d'olivier qui n'en contiennent que très peu (<3%), les autres ont une valeur moyenne de 15%. En ce qui concerne la teneur en glucane, le peuplier et le robinier sont les deux feuillus qui ont la plus haute teneur (env. 47%), puis le hêtre, le saule et l'eucalyptus ont une valeur moyenne de 40% et enfin le chêne, le châtaignier et les feuilles d'olivier à 22%. La teneur en extraits varie de 3% (hêtre) à 20% (châtaignier). Celle-ci n'a pas encore été mesurée sur les oliviers (RM et feuilles).

Après 8h de réaction, quelle que soit la biomasse, l'arabinane et le galactane ont été complètement transformés, les teneurs en xylane ont fortement diminué tandis que celles en mannane ont quelque peu diminué sauf dans le cas du saule. Comme lors de l'analyse de la cinétique du hêtre, les hémicelluloses sont les premières à être dégradées. Le glucane

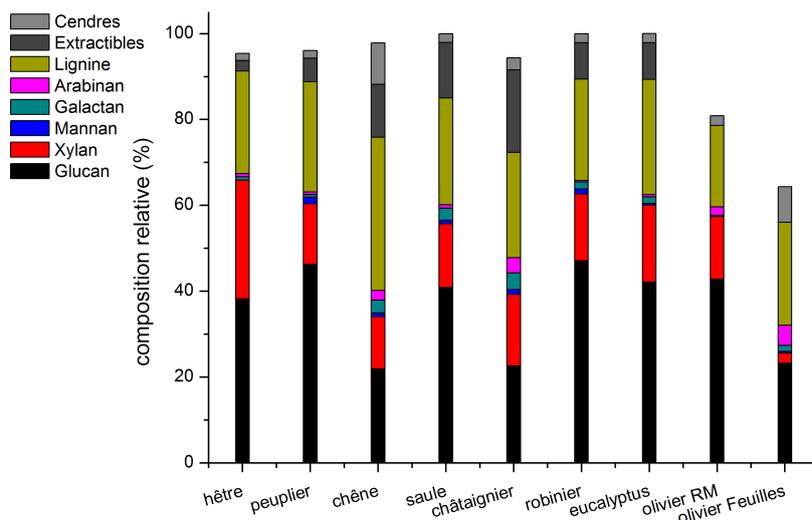


Figure 4.1: Composition chimique des différentes essences avant traitement.

a logiquement augmenté, suite à la dégradation des hémicelluloses, excepté dans le cas des oliviers (rémanents et feuilles), où la quantité a légèrement diminué. Les résidus insolubles sont formés lors de la mesure de la teneur en lignine par la méthode de Klason. Etant donné que les composés modèles (cellulose et xylane) forment des résidus insolubles dans les conditions de la méthode de Klason (Chapitre 1), cette fraction ne peut plus être seulement attribuée à la présence de lignine. La conversion totale du hêtre en hydrochar est atteinte lorsque la part d'insolubles est de 100%. Celle-ci à 8h a donc logiquement augmenté.

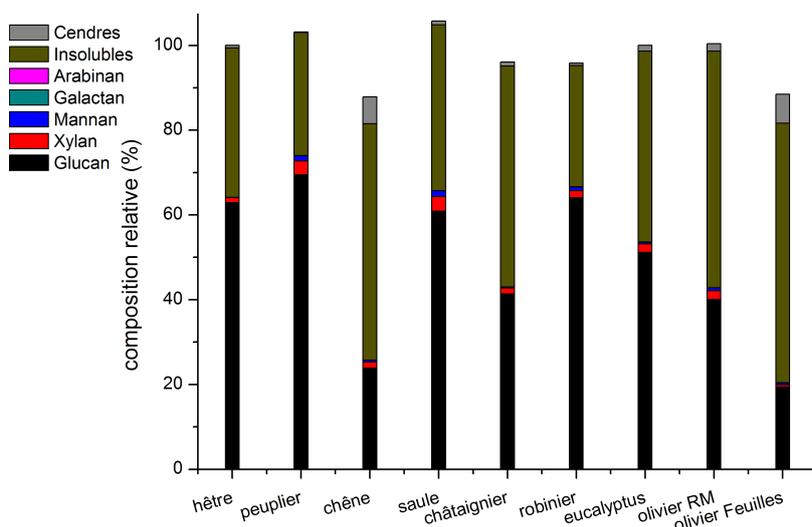


Figure 4.2: Composition chimique des différentes essences à 180°C pendant 8h dans l'eau (feuilles, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).

L'analyse de la composition chimique indique que dans le cas de ces biomasses traitées pendant 24h dans l'acide formique, la réaction semble être presque terminée. En effet, il ne

reste que très peu de glucane (< 10%) dans les hydrochars et la majorité des composants du bois s'est transformée en insolubles.

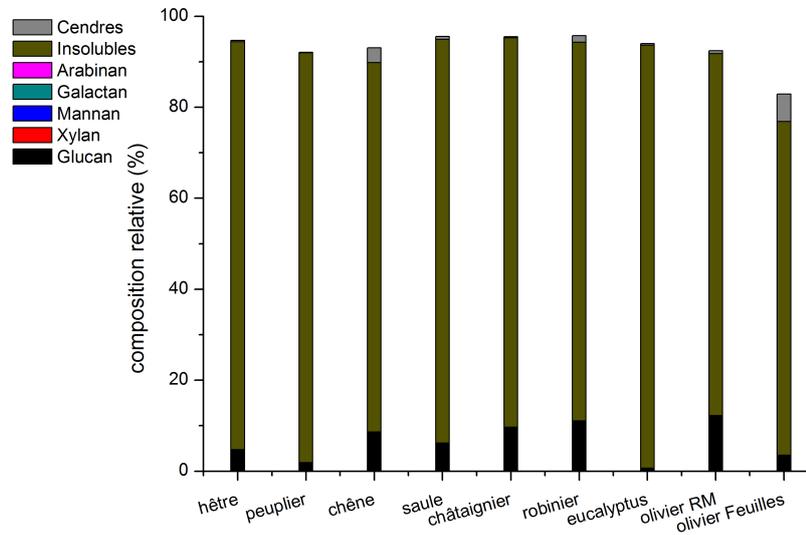


Figure 4.3: Composition chimique des différentes essences à 180°C pendant 24h dans l'acide formique (feuillus, AF (10% m.), L/S=10, 180°C, 10b, 24h).

Pour faciliter la lecture des résultats et leur comparaison, les bois ont été classés en fonction de leur teneur en glucane finale, de leur dureté (Brinell parallèle et Brinell perpendiculaire), de leur masse volumique et de leur teneur en lignine initiale comme le montre le Tableau 4.6. La dureté Brinell définit la résistance à la pénétration d'une bille d'acier dans le sens soit parallèle soit perpendiculaire des fibres.

Tableau 4.6: Comparaison des feuillus en fonction de différents paramètres (duretés, teneur en glucane et lignine, masse volumique) classés dans l'ordre croissant

teneur en glucane finale (%)	dureté Brinell [177] parallèle (N/nm ²)	dureté Brinell [177] perpendiculaire (N/nm ²)	masse volumique (kg MS/m ³)	teneur en lignine initiale (%)
eucalyptus 0,68	peuplier 29	peuplier 12	peuplier 268,87	olivier 18,94
peuplier 1,83	châtaignier 34	châtaignier 19	saule 273,67	robinier 23,59
hêtre 4,75	chêne 57	hêtre 28	robinier 305,45	hêtre 23,94
saule 6,17	hêtre 71	chêne 32	eucalyptus 354,57	châtaignier 24,54
chêne 8,64	robinier 74	robinier 48	chêne 354,60	saule 24,9
châtaignier 9,62			châtaignier 370,87	peuplier 25,64
robinier 11,06			hêtre 428,94	eucalyptus 26,86
olivier 11,8			olivier 800 à 950	chêne 35,65

Les biomasses étant classées dans l'ordre croissant des données ciblées, il apparaît clairement qu'aucune de ces hypothèses ne semble correspondre aux résultats obtenus pour les différents feuillus (teneur en glucane finale ou en insolubles). Une explication possible pourrait être que les bois étudiés ne sont pas tous issus de la même fraction du bois. Sont utilisés entièrement les bois d'eucalyptus, hêtre, peuplier, robinier et saule. Cependant ces deux derniers sont des bois très jeunes (2-3ans) et le hêtre et le peuplier sont des plaquettes forestières c'est à dire du bois broyé de taille relativement homogène. Seule l'écorce du chêne a été traitée, et seuls les rémanents du châtaignier (branches et bois de faible diamètre) et de l'olivier (100% branches) ont été testés. Ceci explique peut-être les différences d'analyses.

g) La morphologie des carbones

Les images MEB des différents feuillus sont présentées en Figure 4.4 pour le robinier et pour les autres biomasses en Annexe E. Les images montrent qu'après 8h de réaction dans l'eau, les premières billes commencent à émerger. Après 24h dans l'acide formique, la majorité des biomasses sont recouvertes en surface de billes ou d'objets 3D non sphériques. De plus la structure du bois de départ n'est quasiment plus perceptible, sauf dans les cas du châtaignier et de l'olivier où la structure du bois de départ semble être toujours présente et où très peu de billes sont en surface du bois. La teneur en glucane de ces deux feuillus est dans les plus élevées et il est à noter que la fraction de bois utilisée pour ces deux bois correspond à des rémanents. Les branches et autres bois de faible diamètre nécessitent peut-être un temps plus long de réaction pour être complètement convertis ?

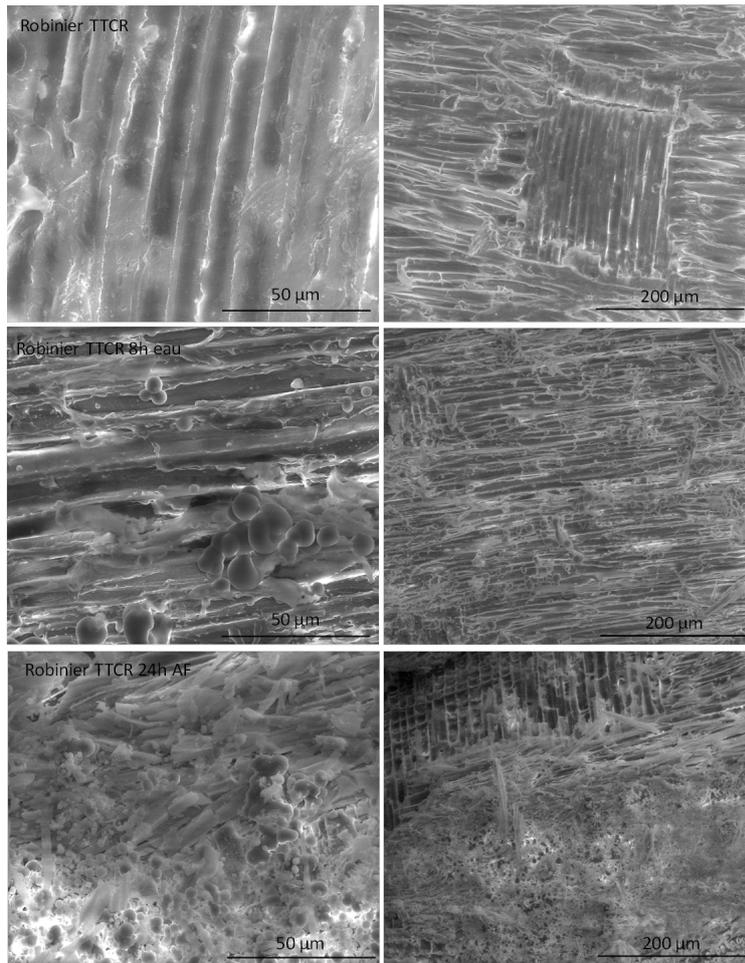


Figure 4.4: Images MEB du robinier (haut) et des hydrochars obtenus à partir du robinier pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.

4.1.2 Analyses sur le liquide

a) Expérience à 180°C pendant 8h dans l'eau

Le carbone organique total et les molécules présentes en solution pour les différents feuillus après 8h dans l'eau sont respectivement présentés en Figures 4.5 et 4.6. Les teneurs en carbone organique sont comprises entre 3 et 11g/L.

Les feuillus présentent dans leur milieu du furfural en plus ou moins grande quantité correspondant à un rendement en furfural compris entre 1% (olivier feuilles) et 18%(peuplier). Les oliviers ont quant à eux du 5-HMF en plus, issu peut-être de la dégradation du glucose, la quantité de ce dernier ayant diminué entre l'initial et le 8h. La présence de 5-HMF indique donc peut-être la conversion du glucose plus précocement que pour les autres feuillus.

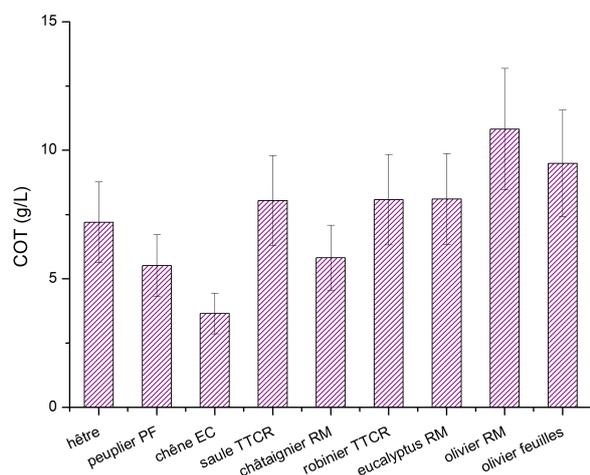


Figure 4.5: Carbone organique total des différentes essences à 180°C pendant 8h dans l'eau (feuillus, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).

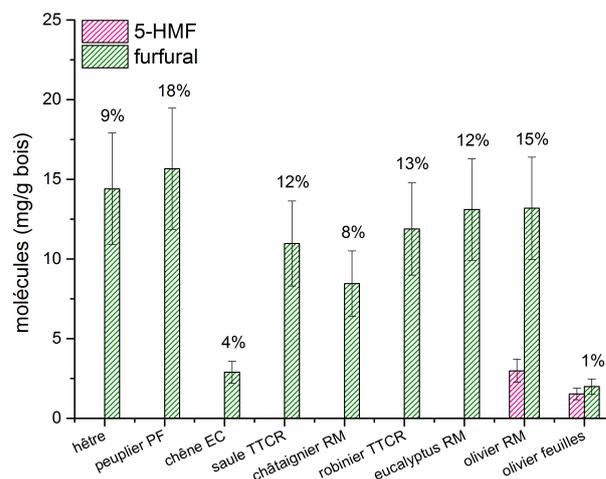


Figure 4.6: Quantité de molécules et rendement en furfural des différentes essences à 180°C pendant 8h dans l'eau (feuillus, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).

b) Expérience à 180°C pendant 24h dans l'acide formique

Les molécules présentes en solution après 24h de réaction dans l'acide formique pour les différents feuillus sont présentées en Figure 4.7. Les feuillus présentent dans leur milieu de l'acide lévulinique en plus ou moins grande quantité. L'olivier arbre, le peuplier et le hêtre ont encore du furfural en solution ce qui impliquerait que la réaction est moins avancée dans ce cas que pour les autres. Cependant dans le cas du hêtre, celui-ci est le feuillu à présenter la plus grande teneur en xylane, ceci explique peut-être pourquoi du furfural est encore en solution après 24h.

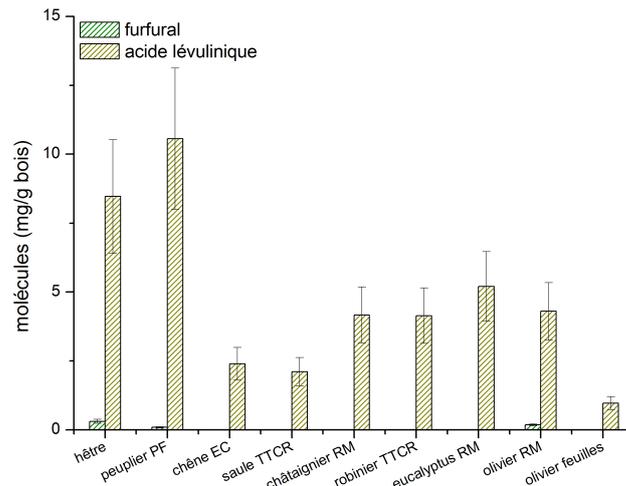


Figure 4.7: Quantité de molécules des différentes essences à 180°C pendant 24h dans l'Acide Formique (feuillus, AF (10%*m.*), L/S=10, 180°C, 10b, 24h).

4.2 Influence du groupe : Résineux

Dans un second temps, des biomasses de différents groupes ont été testées (résineux 4.2, biomasses agricoles 4.3 et autres 4.4). Dans le cas des résineux, sont traités l'épicéa et le Douglas, leurs fractions étudiées sont constituées de plaquettes forestières issues de la plante entière tandis que pour le pin, la fraction n'est constituée que d'écorce, ce qui pourra probablement expliquer certaines différences.

4.2.1 Analyses sur le solide

a) Le rendement

Le Tableau 4.7 présente les rendements obtenus pour les résineux testés aux deux conditions expérimentales.

Comme pour le hêtre (notre biomasse modèle), les rendements des résineux diminuent entre 8h dans l'eau et 24h de réaction dans l'acide formique. Après 8h de réaction dans l'eau, les biomasses ont perdu entre 15 et 25% de leur masse initiale. Tandis qu'après 24h de réaction dans l'acide formique, les biomasses ont perdu entre 30 et 50% de leur masse initiale. Que ce soit après 8h ou 24h, les résineux ont perdu légèrement moins de masse que les feuillus.

Tableau 4.7: Rendement (%) des différents résineux à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique

Résineux	Epicéa	Pin	Douglas
8h-180°C-eau	74	82	80
24h-180°C-AF	49	68	53

b) La teneur en carbone

Le Tableau 4.8 présente les teneurs en carbone obtenues pour les résineux aux deux conditions expérimentales.

Comme pour le hêtre, la teneur en carbone des biomasses augmente. Après 8h de réaction dans l'eau, les biomasses ont gagné env. 7% de carbone par rapport à leur teneur initiale. Après 24h de réaction dans l'acide formique, les hydrochars ont gagné env. 20% de carbone en plus par rapport à leur concentration initiale. L'augmentation de la teneur en absolu est du même ordre que celle obtenue pour les feuillus.

Tableau 4.8: Teneur en carbone (%) des différents résineux vs hêtre à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique

Résineux	Epicéa	Pin	Douglas
Départ	48,6	48,1	47,6
8h-180°C-eau	56,5	54,9	53,7
24h-180°C-AF	67,0	66,4	68

c) La teneur en oxygène

Le Tableau 4.9 présente les teneurs en oxygène obtenues pour les résineux aux deux conditions expérimentales.

Après 8h de réaction dans l'eau, les teneurs en oxygène de l'épicéa et du Douglas ont diminué d'env. 7% tandis que celle du pin n'a diminué que bien plus faiblement (2%). Après 24h de réaction dans l'acide formique, comme après 8h, les teneurs pour l'épicéa et le Douglas ont plus fortement diminué que celle de l'hydrochar de pin (18-19% vs. 14%). Cependant, la teneur finale pour les trois systèmes est similaire.

Tableau 4.9: Teneur en oxygène (%) des différents résineux à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique

Résineux	Epicéa	Pin	Douglas
Départ	46,0	41,8	46,5
8h-180°C-eau	37,7	39,8	40,5
24h-180°C-AF	28,3	27,5	27,3

d) La teneur en hydrogène

Le Tableau 4.10 présente les teneurs en hydrogène obtenues pour les résineux aux deux conditions expérimentales.

Après 8h de réaction dans l'eau, les teneurs en hydrogène des trois résineux testés ont diminué d'environ 0,5%. Après 24h de réaction dans l'acide formique, comme pour les teneurs en oxygène, les teneurs pour l'épicéa et le Douglas ont plus fortement diminué que celle de

l'hydrochar de pin (-1,5% vs. 0,5%). De la même façon que pour l'oxygène, la teneur finale pour les trois systèmes est similaire.

Tableau 4.10: Teneur en hydrogène (%) des différents résineux à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique

Résineux	Epicéa	Pin	Douglas
Départ	6,2	5,1	6,1
8h-180°C-eau	5,7	4,7	5,6
24h-180°C-AF	4,6	4,6	4,6

e) Le taux de cendres

Le Tableau 4.11 présente les taux de cendres obtenus pour les résineux aux deux conditions expérimentales.

Comme pour les feuillus, les taux de cendres semblent diminuer fortement après 8h dans l'eau et encore plus fortement après 24h dans l'acide formique à l'exception du pin qui a son taux de cendres à 24h (AF) supérieur à celui après 8h (eau). Cependant, les minéraux constituant les cendres semblent être plus impactés par la HTC que ceux des feuillus. Cette probable diminution impliquerait des bénéfices notables en procédés, en effet les hydrochars contiendraient moins de polluants pour une utilisation ultérieure en gazéification, et les gazéificateurs auraient moins de problèmes inhérents à la présence des cendres lors de la gazéification.

Tableau 4.11: Taux de cendres (%) des différents résineux à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique

Résineux	Epicéa	Pin	Douglas
Départ	0,61	5,87	0,69
8h-180°C-eau	0,06	0,60	0,18
24h-180°C-AF	0,07	1,47	0,06

f) Composition chimique

Les Figures 4.8 à 4.10 représentent les teneurs en sucres composant les polysaccharides des différents résineux, la 4.8 avant traitement, la 4.9 après 8h de réaction dans l'eau et la 4.10 après 24h de réaction dans l'acide formique. Comme pour les feuillus, bien que du même groupe, les biomasses de départ présentent des compositions chimiques très variables. De plus, l'épicéa et le Douglas (plaquette forestière) étudiés sont issus de la plante entière, et la fraction du pin utilisé est uniquement faite d'écorce. Les trois résineux étudiés sont constitués de lignine et des cinq sucres.

L'épicéa et le Douglas ont une composition chimique très proche. La teneur en lignine des résineux testés varie de 27% à 55%. L'épicéa et le Douglas ont une valeur légèrement

supérieure à celle des feuillus (28% contre 24%), pour l'écorce de pin, la valeur est bien plus élevée, elle est à près de 55%. Les résineux (épicéa et Douglas env. 7% et 3% pour le pin) contiennent bien moins de xylane que les feuillus (valeur moyenne de 15%). En ce qui concerne la teneur en glucane, l'écorce de pin (21%) en contient deux fois moins que l'épicéa et le Douglas (41%). Pour les trois résineux étudiés, la teneur en extraits est de l'ordre de 4% pour l'épicéa et le Douglas et de 7% pour le pin.

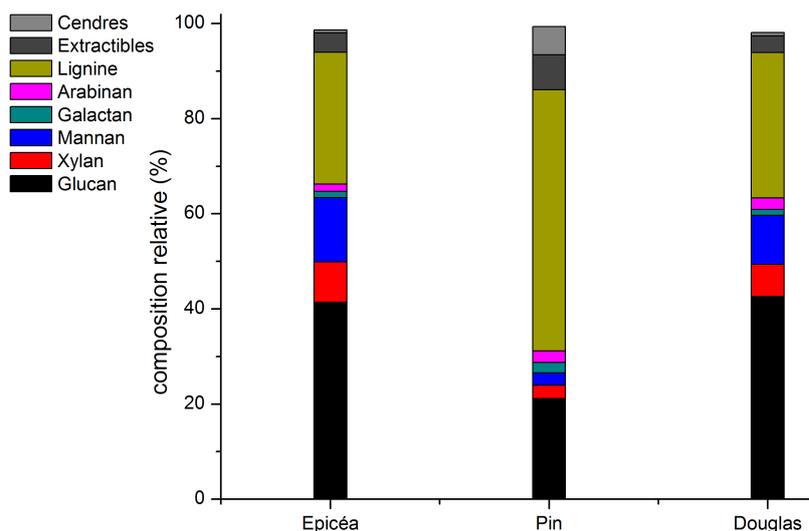


Figure 4.8: Composition chimique des différents résineux avant traitement.

Après 8h de réaction, quelle que soit la biomasse, l'arabinane et le galactane ont été complètement transformés et les teneurs en xylane ont fortement diminué, tout comme celles en mannane, ce qui est différent des feuillus (excepté pour le pin qui ne diminue que faiblement). Quant aux teneurs en glucane et insolubles, elles ont logiquement augmenté.

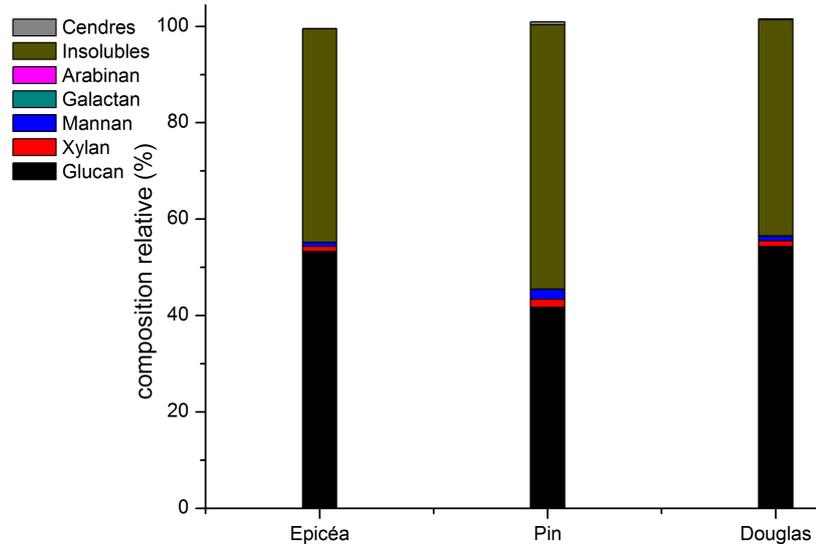


Figure 4.9: Composition chimique des différents résineux vs hêtre à 180°C pendant 8h dans l'eau (résineux, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).

L'analyse de la teneur en sucres indique que dans le cas de ces biomasses traitées pendant 24h dans l'acide formique, la réaction est presque terminée, la majorité du bois s'est transformée en insolubles. Dans ces conditions, les résineux semblent se carboniser plus rapidement que le hêtre, en effet les teneurs en glucane sont inférieures à 2%.

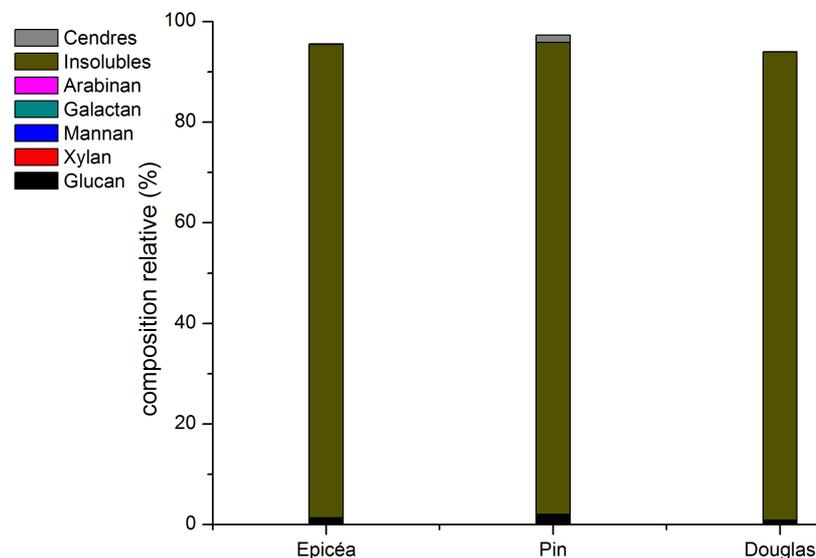


Figure 4.10: Composition chimique des différents résineux vs hêtre à 180°C pendant 24h dans l'acide formique (résineux, AF (10% m.), L/S=10, 180°C, 10b, 24h).

Comme pour les feuillus, même si cela n'avait pas été concluant, les bois ont été classés en fonction de leur teneur en glucane finale, de leur dureté (Brinell parallèle et Brinell perpendiculaire), de leur masse volumique et de leur teneur en lignine initiale comme le montre le Tableau 4.12.

Tableau 4.12: Comparaison des résineux en fonction de différents paramètres (duretés, teneur en glucane et lignine, masse volumique) classés dans l'ordre croissant

teneur en glucane finale (%)	dureté Brinell [177] parallèle (N/nm ²)	dureté Brinell [177] perpendiculaire (N/nm ²)	masse volumique (kg MS/m ³)	teneur en lignine initiale (%)
Douglas 0,84	épicéa 31	épicéa 13	pin 226,23	épicéa 27,77
épicéa 1,3	Douglas 44	Douglas 18	Douglas 280,55	Douglas 30,54
pin 2,02	pin 40	pin 18	épicéa 291,24	pin 54,92

Comme pour les feuillus, aucune des hypothèses formulées ne semble correspondre aux résultats obtenus (teneur en glucane). La même explication pourrait être donnée, comme expliqué en début de section, les résineux étudiés ne sont pas tous de la même fraction du bois (Douglas et épicéa : plante entière, pin : écorce).

g) La morphologie des carbones

Les images MEB des différents résineux sont présentées en Figure 4.11 pour le Douglas et pour les autres biomasses en Annexe F. Pour le Douglas, les images obtenues sont similaires à celles des feuillus. Après 8h, les premières billes commencent à émerger et après 24h, sa surface est recouverte d'objets 3D non sphériques et la structure de bois de départ n'est plus perceptible. Pour le pin et l'épicéa, après 24h, comme pour le Douglas, la surface est couverte d'objets 3D non sphériques mais de plus petites tailles dans le cas du pin. En revanche, après 8h aucune bille n'est perceptible pour le pin.

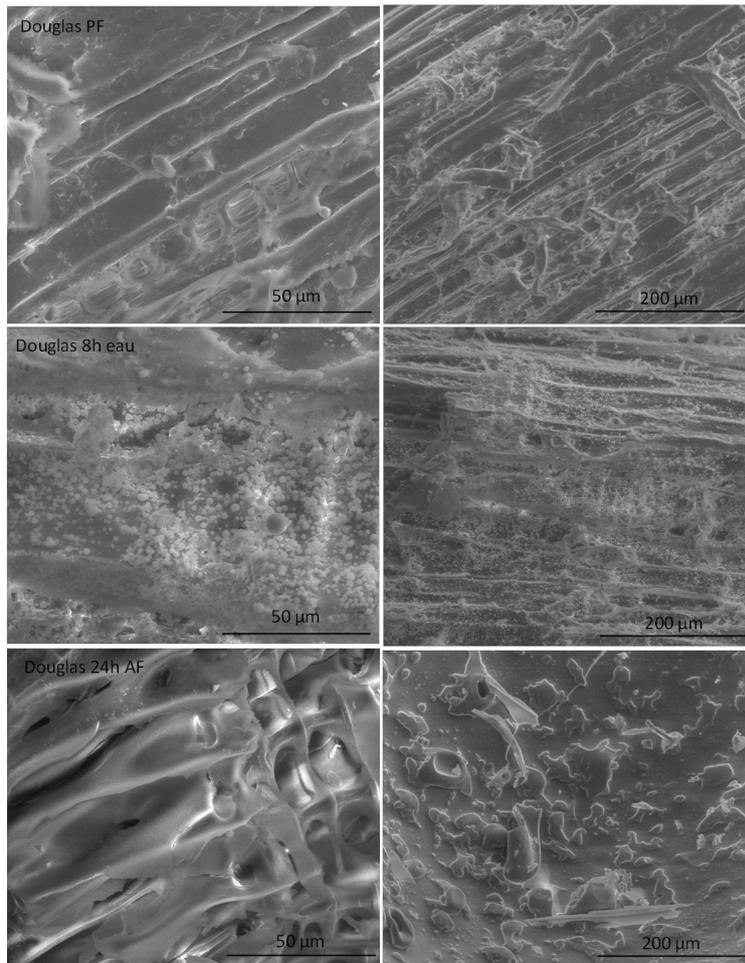


Figure 4.11: Images MEB du Douglas (haut) et des hydrochars obtenus à partir du Douglas pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.

4.2.2 Analyses sur le liquide

a) Expérience à 180°C pendant 8h dans l'eau

Le carbone organique total et les molécules présentes en solution des différents résineux après 8h de réaction dans l'eau sont respectivement présentés en Figures 4.12 et 4.13. Les teneurs en carbone organique sont comprises entre 4 et 9g/L. Les résineux présentent dans leur milieu du furfural en plus ou moins grande quantité correspondant à un rendement en furfural compris entre 1% (épicéa) et 21%(Douglas). Le Douglas présente en plus du 5-HMF, issu peut-être de la dégradation du glucose. Comme pour les oliviers, bien que la teneur en glucane ait augmenté entre l'initial et le 8h dans l'eau, la présence de 5-HMF indique peut-être la conversion du glucose plus précocement que pour les autres résineux.

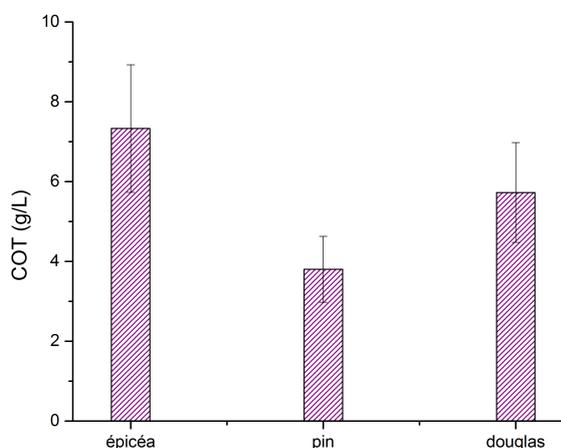


Figure 4.12: Carbone organique total des différents résineux à 180°C pendant 8h dans l'eau (résineux, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).

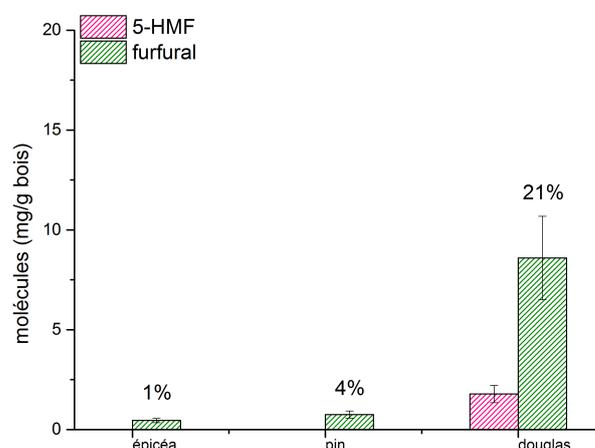


Figure 4.13: Quantité de molécules et rendement en furfural des différents résineux à 180°C pendant 8h dans l'eau (résineux, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).

b) Expérience à 180°C pendant 24h dans l'acide formique

Les molécules présentes en solution après 24h de réaction dans l'acide formique pour les différents résineux sont présentées en Figure 4.14. Les résineux présentent dans leur milieu de l'acide lévulinique en plus ou moins grande quantité. Comme observé pour les teneurs en sucres (cf. Figure 4.10), les résineux (épicéa et Douglas) semblent se carboniser plus rapidement que les feuillus, en effet leur quantité d'acide lévulinique est supérieure à celle de la majorité des feuillus. Pour le pin, la réaction semble être légèrement en retard par rapport aux deux résineux (quantité d'acide lévulinique moindre et teneur en glucane supérieure). Comparée au hêtre, l'absence de furfural est peut-être due au fait que le xylane est moins présent dans les résineux que dans le hêtre. La plus forte teneur en lignine et celle plus faible en xylane permettent peut-être aux résineux une conversion légèrement plus rapide que pour les feuillus.

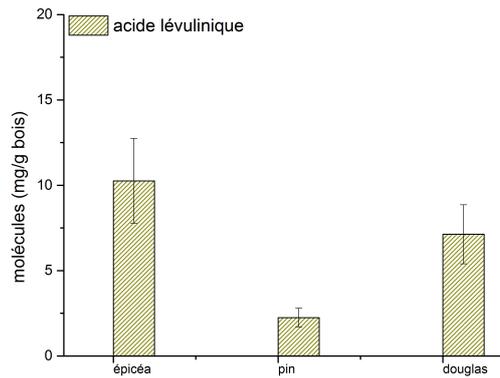


Figure 4.14: Quantité de molécules des différents résineux à 180°C pendant 24h dans l'Acide Formique (résineux, AF (10%*m.*), L/S=10, 180°C, 10b, 24h).

4.3 Influence du groupe : Biomasses agricoles

4.3.1 Analyses sur le solide

a) Le rendement

Le Tableau 4.13 présente les rendements obtenus pour les biomasses agricoles testées aux deux conditions expérimentales, excepté pour les luzernes qui n'ont été traitées qu'à 8h dans l'eau.

Comme pour le hêtre, les biomasses agricoles voient leur rendement diminuer entre 8h et 24h de réaction. Après 8h de réaction dans l'eau, les biomasses ont perdu entre 25 et 40% de leur masse initiale, à l'exception de la luzerne fraîche (>60%). Tandis qu'après 24h de réaction dans l'acide formique, les biomasses ont perdu entre 50 et 60% de leur masse initiale. Que ce soit après 8h ou 24h, les biomasses agricoles ont perdu légèrement plus de masse que les feuillus.

Tableau 4.13: Rendement (%) des différentes biomasses agricoles à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique

Biomasses agricoles	Panic érigé	Sorgho	Triticale vesce
8h-180°C-eau	66,1	61,2	60,5
24h-180°C-AF	47,4	42,3	44,2
Biomasses agricoles	Paille de riz	Luzerne fraîche	Luzerne sèche
8h-180°C-eau	73,2	36,1	64,2
24h-180°C-AF	48,6	-	-

b) La teneur en carbone

Le Tableau 4.14 présente les teneurs en carbone obtenues pour les biomasses agricoles aux deux conditions expérimentales.

Comme pour le hêtre, la teneur en carbone augmente. Après 8h de réaction dans l'eau, les biomasses ont gagné entre 3 et 13% de carbone par rapport à leur teneur initiale. Après 24h de réaction dans l'acide formique, les hydrochars ont gagné entre 12 et 18% de carbone en plus par rapport à la concentration initiale. Les biomasses agricoles bien qu'ayant une forte perte de masse, ont des teneurs en carbone qui n'augmentent pas autant que les feuillus et les résineux.

Tableau 4.14: Teneur en carbone (%) des différentes biomasses agricoles à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique

Biomasses agricoles	Panic érigé	Sorgho	Triticale vesce
Départ	48,0	45,6	46,5
8h-180°C-eau	54,6	58,0	49,7
24h-180°C-AF	64,6	63,4	58,6
Biomasses agricoles	Paille de riz	Luzerne fraîche	Luzerne sèche
Départ	37,7	43,4	44,6
8h-180°C-eau	41,6	49,0	53,4
24h-180°C-AF	50,7	-	-

c) La teneur en oxygène

Le Tableau 4.15 présente les teneurs en oxygène obtenues pour les biomasses agricoles aux deux conditions expérimentales.

Les biomasses voient leur teneur en oxygène diminuer après 8h de réaction dans l'eau. Cette baisse est comprise entre 1 et 10%, la triticale vesce ne perd que très peu d'oxygène tandis que dès 8h, le sorgho et la luzerne fraîche en perdent près de 10%. Après 24h de réaction dans l'acide formique, les hydrochars ont perdu entre 12 et 15% d'oxygène par rapport à la concentration initiale. Il est à noter qu'excepté la paille de riz, les trois autres biomasses agricoles testées ont une teneur similaire.

Tableau 4.15: Teneur en oxygène (%) des différentes biomasses agricoles à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique

Biomasses agricoles	Panic érigé	Sorgho	Triticale vesce
Départ	44,6	42,9	42,6
8h-180°C-eau	37,4	32,4	41,1
24h-180°C-AF	29,1	28,6	28,8
Biomasses agricoles	Paille de riz	Luzerne fraîche	Luzerne sèche
Départ	45,0	36,5	42,7
8h-180°C-eau	41,8	26,5	36,5
24h-180°C-AF	33,7	-	-

d) La teneur en hydrogène

Le Tableau 4.16 présente les teneurs en hydrogène obtenues pour les biomasses agricoles aux deux conditions expérimentales.

Après 8h de réaction dans l'eau, les teneurs en hydrogène des biomasses agricoles ont diminué de 0,1 à 0,6%, excepté pour la luzerne fraîche qui elle a sa teneur qui a augmenté de 0,3%. Après 24h de réaction dans l'acide formique, les teneurs pour le panic érigé, le sorgho et le triticale vesce ont plus fortement diminué que celle de l'hydrochar de la paille de riz (-1,3% vs. 0,5%). De la même façon que pour l'oxygène, la teneur finale pour le panic érigé, le sorgho et le triticale vesce est similaire, celle de la paille de riz est légèrement inférieure.

Tableau 4.16: Teneur en hydrogène (%) des différentes biomasses agricoles à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique

Biomasses agricoles	Panic érigé	Sorgho	Triticale vesce
Départ	6,1	5,8	6,0
8h-180°C-eau	5,8	5,2	5,5
24h-180°C-AF	4,7	4,8	4,6
Biomasses agricoles	Paille de riz	Luzerne fraîche	Luzerne sèche
Départ		5,9	6,1
8h-180°C-eau	4,4	6,2	6,0
24h-180°C-AF	4,4	-	-

e) Le taux de cendres

Le Tableau 4.17 présente les taux de cendres obtenus pour les biomasses agricoles aux deux conditions expérimentales.

Les taux de cendres semblent diminuer fortement après 8h dans l'eau et encore plus fortement après 24h dans l'acide formique à l'exception du triticale vesce qui a son taux de cendres à 24h supérieur à celui de départ et des paille et luzernes qui ont eux de faibles diminutions de leurs taux de cendres par rapport à la biomasse de départ. Cependant les réductions ici sont nettement moins importantes que pour les bois de feuillus ou de résineux. Ceci pourrait être dû à la présence de silice beaucoup plus importante chez les biomasses agricoles que chez les biomasses forestières.

f) Composition chimique

Les Figures 4.15 à 4.17 représentent les teneurs en sucres composant les polysaccharides des différentes biomasses agricoles, la 4.15 avant traitement, la 4.16 après 8h de réaction dans l'eau et la 4.17 après 24h de réaction dans l'acide formique. Comme pour les feuillus et les résineux, bien que du même groupe, les biomasses de départ présentent des teneurs en sucres très variables. A l'exception du triticale vesce qui est constitué de lignine et des cinq sucres, les trois autres biomasses agricoles ne contiennent pas de mannane.

Tableau 4.17: Taux de cendres (%) des différentes biomasses agricoles à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique

Biomasses agricoles	Panic érigé	Sorgho	Triticale vesce
Départ	3,01	5,19	7,07
8h-180°C-eau	2,16	4,35	3,69
24h-180°C-AF	1,65	3,22	8,05
Biomasses agricoles	Paille de riz	Luzerne fraîche	Luzerne sèche
Départ	12,38	10,26	5,68
8h-180°C-eau	12,21	9,15	3,82
24h-180°C-AF	11,18	-	-

La teneur en lignine des biomasses agricoles testées varie de 12% à 25%, ces valeurs sont bien inférieures à celles des résineux et des feuillus. Les biomasses agricoles (valeur moyenne de 18%) contiennent légèrement plus de xylane que les feuillus (valeur moyenne de 15%). En ce qui concerne la teneur en glucane, le sorgho, le triticale et la paille de riz en contiennent environ 31% et le panic érigé, 37%. Pour la teneur en extraits, celle-ci est assez élevée pour le sorgho et le triticale (env. 30%, sucres libres et amidon) et un peu plus faible pour le panic érigé (11%).

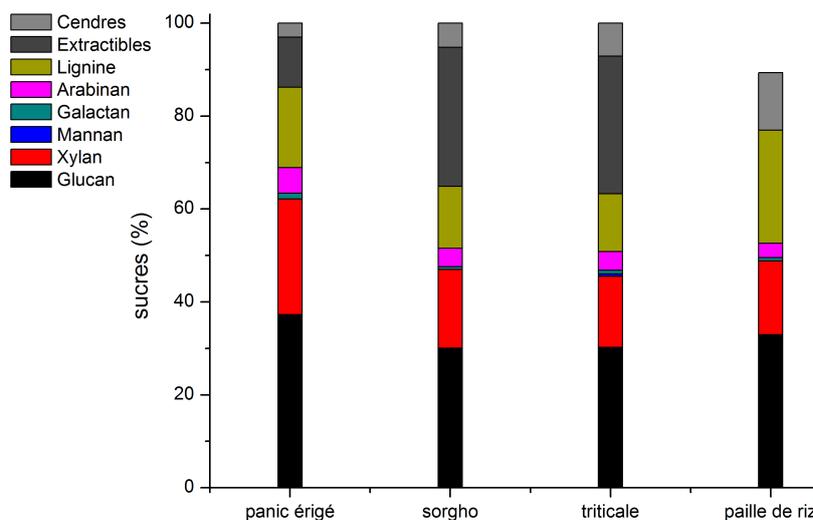


Figure 4.15: Composition chimique des différentes biomasses agricoles avant traitement.

Comme pour les feuillus et les résineux, après 8h de réaction, les hémicelluloses se dégradent en premier. Quelle que soit la biomasse, l'arabinane et le galactane ont été complètement transformés et les teneurs en xylane ont fortement diminué. Quant aux teneurs en glucane et insolubles, elles ont logiquement augmenté.

L'analyse de la teneur en sucres indique que dans le cas de ces biomasses traitées pendant 24h dans l'acide formique, la réaction est en train de se terminer. Néanmoins à part pour le panic érigé, la réaction est moins avancée dans le cas des feuillus et des résineux. En effet, le taux de glucane (> 10%) dans les hydrochars est supérieur à ceux des feuillus et des résineux.

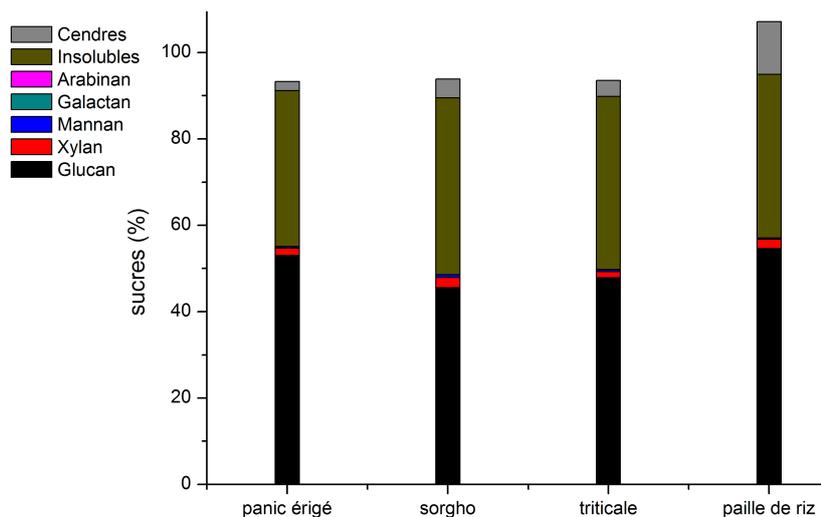


Figure 4.16: Composition chimique des différentes biomasses agricoles à 180°C pendant 8h dans l'eau (biomasses agricoles, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).

Les biomasses agricoles semblent donc mettre plus de temps à se carboniser que les deux groupes précédemment étudiés.

Comme conclusion sur les résineux, il était observé qu'une plus forte teneur en lignine et une teneur relativement faible en xylane entraînaient une carbonisation un peu plus rapide. Cette hypothèse est confirmée ici puisque les biomasses agricoles présentent de plus faibles teneurs en lignine que les résineux et les feuillus, des teneurs en xylane plus élevées et qu'elles carbonisent moins rapidement.

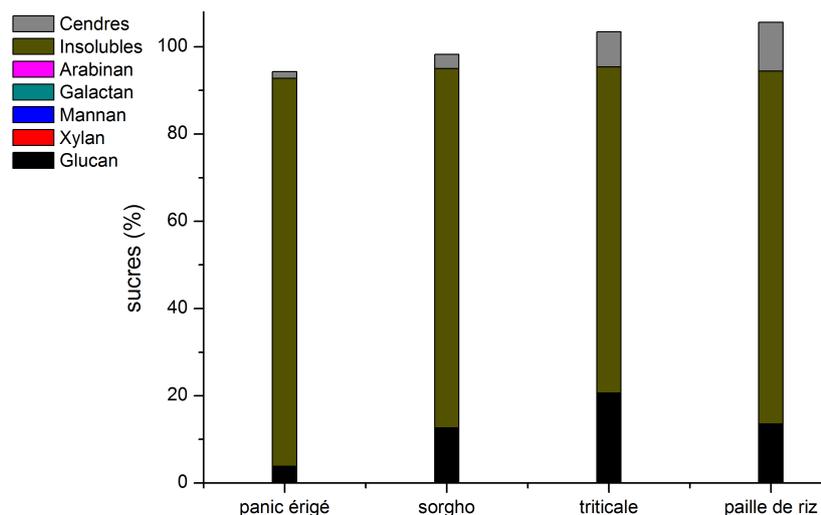


Figure 4.17: Composition chimique des différentes biomasses agricoles à 180°C pendant 24h dans l'acide formique (biomasses agricoles, AF (10% m.), L/S=10, 180°C, 10b, 24h).

g) La morphologie des carbones

Les images MEB des différentes biomasses agricoles sont présentées en Figure 4.18 pour la paille de riz et pour les autres biomasses en Annexe G. Comme pour les feuillus, après 8h de réaction dans l'eau, les images montrent toutes la formation de billes en surface du matériau. Dans certains cas, elles commencent à peine à émerger (panic érigé et triticales vesce et les luzernes), pour d'autres la surface en est quasiment toute recouverte (sorgho et paille de riz), le cas des luzernes est un peu différent, peu de billes sont présentes mais la structure de départ semble complètement modifiée.

Après 24h dans l'acide formique, seule la paille de riz a un comportement identique aux feuillus, avec la présence de billes et d'objets 3D non sphériques et la disparition de la structure du bois de départ. Pour le triticales vesce, quelques objets sont présents en surface de fibres parallèles qui ne semblaient pas être dans la structure de départ. Le panic érigé présente lui aussi quelques objets et billes en surface, les fibres semblent quelque peu avoir leur taille de diminuer. En ce qui concerne le sorgho, comme pour le triticales, quelques objets sont présents en surface et l'aspect semble lissé par endroits.

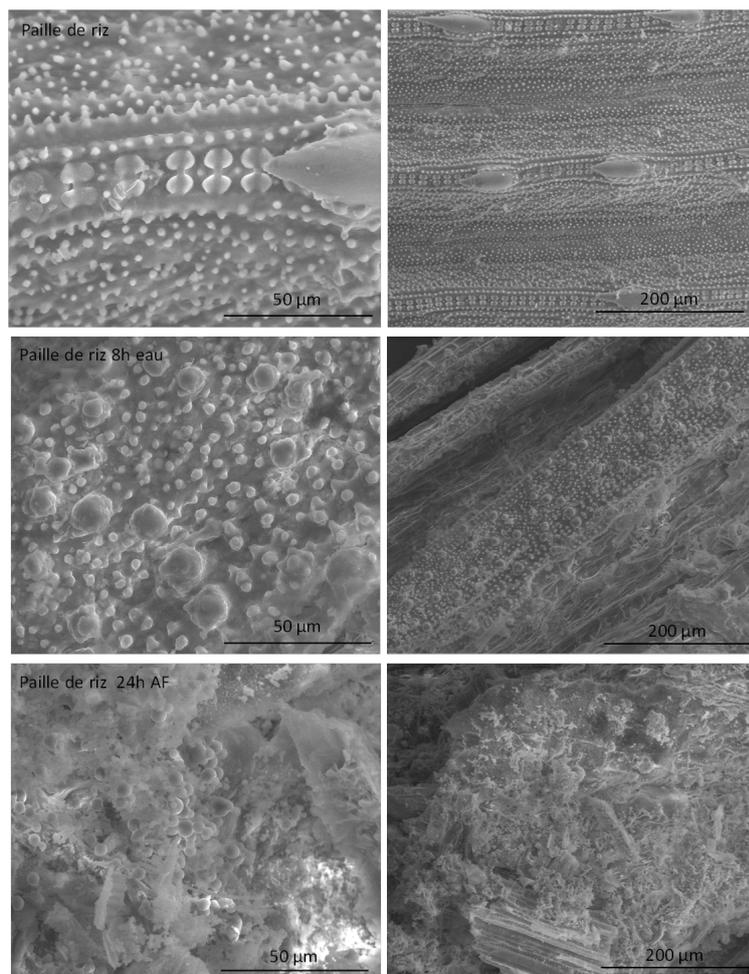


Figure 4.18: Images MEB de la paille de riz (haut) et des hydrochars obtenus à partir de la paille de riz pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.

4.3.2 Analyses sur le liquide

a) Expérience à 180°C pendant 8h dans l'eau

Le carbone organique total et les molécules présentes en solution pour les différentes biomasses agricoles après 8h de réaction dans l'eau sont présentés respectivement en Figures 4.19 et 4.20. Les teneurs en carbone organique sont comprises entre 5 et 13g/L.

Les biomasses agricoles présentent dans leur milieu du furfural en plus ou moins grande quantité correspondant à un rendement en furfural compris entre 4% (sorgho) et 11%(panic érigé). En revanche, le triticale vesce, qui a pourtant une teneur en xylane assez élevée, et la luzerne fraîche ne présentent aucune molécule détectable dans leur milieu.

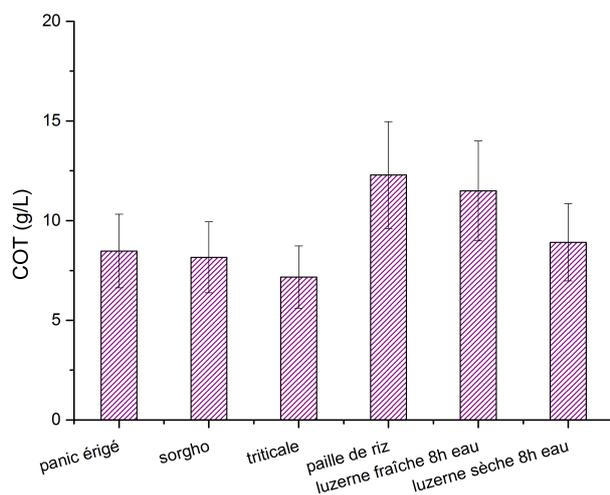


Figure 4.19: Carbone organique total des différentes biomasses agricoles à 180°C pendant 8h dans l'eau (biomasses agricoles, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).

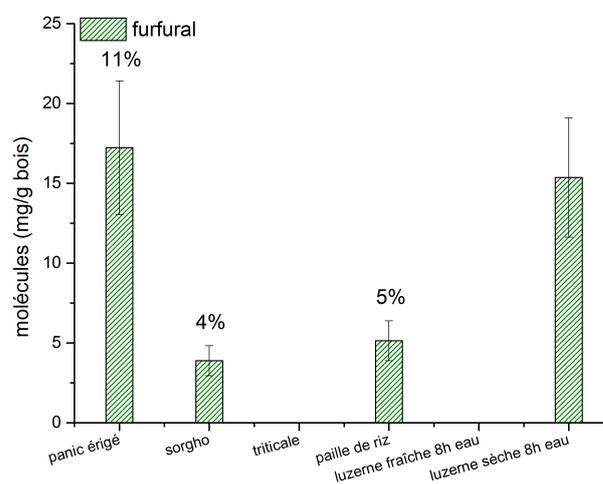


Figure 4.20: Quantité de molécules des différentes biomasses agricoles à 180°C pendant 8h dans l'eau (biomasses agricoles, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).

b) Expérience à 180°C pendant 24h dans l'acide formique

Les molécules présentes en solution après 24h de réaction dans l'acide formique pour les différentes biomasses agricoles sont présentées en Figure 4.21. Les biomasses agricoles présentent dans leur milieu de l'acide lévulinique en faible quantité par rapport aux résineux et aux feuillus (<5mg/g bois). Les observations faites pour les teneurs en sucres (cf. Figure 4.17) sont corroborées par ces faibles teneurs en acide lévulinique. Les biomasses agricoles se carbonisent donc bien moins vite que les feuillus et les résineux.

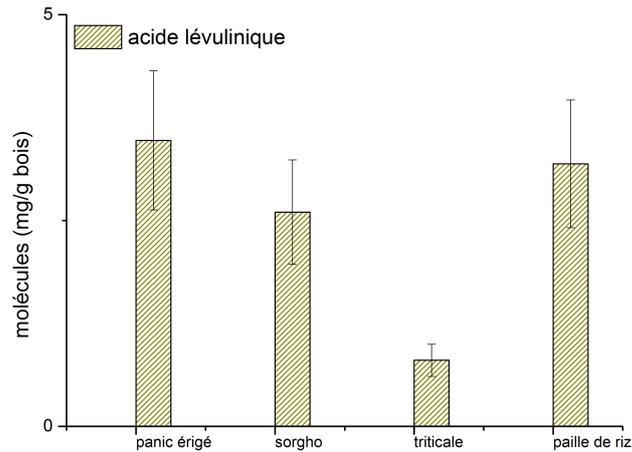


Figure 4.21: Quantité de molécules des différentes biomasses agricoles à 180°C pendant 24h dans l'Acide Formique (biomasses agricoles, AF (10%*m.*), L/S=10, 180°C, 10b, 24h).

4.4 Influence du groupe : Autres biomasses

4.4.1 Analyses sur le solide

a) Le rendement

Le Tableau 4.18 présente les rendements obtenus pour les autres biomasses testées aux deux conditions expérimentales.

Comme pour le hêtre, la majorité des biomasses (excepté le broyat palette) voient leur rendement diminuer entre 8h et 24h de réaction. Après 8h de réaction dans l'eau, les biomasses ont perdu entre 20 et 40% de leur masse initiale. Tandis qu'après 24h de réaction dans l'acide formique, les biomasses ont perdu entre 45 et 55% de leur masse initiale.

Tableau 4.18: Rendement (%) des autres biomasses à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique

	Broyat divers	Broyat palette	Cerisier	Sarments de vigne
8h-180°C-eau	80,2	52,6	61,4	63,3
24h-180°C-AF	54,1	53,7	48,3	53,3

b) La teneur en carbone

Le Tableau 4.19 présente les teneurs en carbone obtenues pour les biomasses inclassables aux deux conditions expérimentales.

Comme pour le hêtre, les biomasses voient leur teneur en carbone augmenter. Après 8h de réaction dans l'eau, les biomasses ont gagné entre 0 et 4% de carbone par rapport à leur teneur initiale, à l'exception du broyat palette qui lui a gagné env. 18%, ce résultat est en accord avec celui sur le rendement (rendement plus faible donc concentration du carbone dans

l'hydrochar). Après 24h de réaction dans l'acide formique, les hydrochars ont gagné entre 13 et 20% de carbone en plus par rapport à la concentration initiale. Ces augmentations sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec les feuillus et les résineux.

Tableau 4.19: Teneur en carbone (%) des autres biomasses à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique

	Broyat divers	Broyat palette	Cerisier	Sarments de vigne
Départ	47,8	47,4	51,6	52,5
8h-180°C-eau	51,6	65,5	50,8	55,6
24h-180°C-AF	67,5	67,0	67,2	65,3

c) La teneur en oxygène

Le Tableau 4.20 présente les teneurs en oxygène obtenues pour les autres biomasses aux deux conditions expérimentales.

Après 8h de réaction dans l'eau, la teneur en oxygène des sarments de vigne et du broyat divers a diminué comme pour les biomasses précédemment étudiées (respectivement 2% et 5%) tandis que celle du cerisier a augmenté et celle du broyat palette a fortement diminué (16%). Cette observation est en accord avec les résultats précédents sur le rendement et la teneur en carbone. Après 24h de réaction dans l'acide formique, les teneurs ont plus fortement diminué dans les cas des broyats que dans les cas du cerisier ou des sarments (19% vs. 12%). Cependant, la teneur finale pour les quatre autres biomasses est similaire.

Tableau 4.20: Teneur en oxygène (%) des autres biomasses à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique

	Broyat divers	Broyat palette	Cerisier	Sarments de vigne
Départ	46,5	45,8	39,1	38,0
8h-180°C-eau	41,6	29,8	41,1	36,3
24h-180°C-AF	27,7	26,7	26,4	28

d) La teneur en hydrogène

Le Tableau 4.21 présente les teneurs en hydrogène obtenues pour les autres biomasses aux deux conditions expérimentales.

Après 8h de réaction dans l'eau, les teneurs en hydrogène des autres biomasses ont diminué, excepté pour le cerisier qui a sa teneur qui a augmenté de 1%, probablement dû à la réhydratation de l'hydrochar. Comme pour le rendement et les teneurs en carbone et oxygène, la teneur en hydrogène de l'hydrochar obtenu avec le broyat palette a fortement diminué dès 8h. Après 24h de réaction dans l'acide formique, les teneurs ont diminué de 0,9% à 1,7%. La teneur finale pour le broyat palette et le cerisier est similaire, celle des sarments de vigne est légèrement supérieure et celle du broyat divers inférieure.

Tableau 4.21: Teneur en hydrogène (%) des autres biomasses à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique

	Broyat divers	Broyat palette	Cerisier	Sarments de vigne
Départ	6,1	6,0	5,7	6,2
8h-180°C-eau	5,6	4,4	6,7	5,5
24h-180°C-AF	4,4	4,7	4,7	5,3

e) Le taux de cendres

Le Tableau 4.22 présente les taux de cendres obtenus pour les autres biomasses aux deux conditions expérimentales.

Comme pour les biomasses étudiées précédemment (feuillus, résineux, biomasses agricoles), les taux de cendres semblent diminuer fortement après 8h dans l'eau et encore plus fortement après 24h dans l'acide formique pour les sarments de vigne. En revanche pour le broyat divers, après 8h son taux de cendres est similaire à celui de départ, pour le broyat palettes, son taux de cendres à 24h supérieur à celui après 8h et pour le cerisier, ses deux taux de cendres sont du même ordre.

Tableau 4.22: Taux de cendres (%) des autres biomasses à 180°C pendant 8h dans l'eau et 24h dans l'Acide Formique

	Broyat divers	Broyat palette	Cerisier	Sarments de vigne
Départ	1,10	2,50	3,65	3,27
8h-180°C-eau	1,20	0,32	1,56	2,60
24h-180°C-AF	0,40	1,59	1,70	1,37

f) Composition chimique

Les Figures 4.22 à 4.24 représentent les teneurs en sucres composant les polysaccharides des différentes autres biomasses, la 4.22 avant traitement, la 4.23 après 8h de réaction dans l'eau et le 4.24 après 24h de réaction dans l'acide formique. A l'exception du cerisier qui ne contient pas de mannane, les autres biomasses étudiées sont constituées de lignine et des cinq sucres.

Les deux broyats sont constitués des mêmes sucres dans des proportions similaires, excepté pour le glucane. Pour le cerisier et les sarments, leurs proportions en glucane et lignine sont plus faibles que pour les broyats, leurs teneurs en extraits sont probablement très élevées.

Comme pour les autres groupes, après 8h de réaction, quelle que soit la biomasse, l'arabinane et le galactane ont été complètement transformés, les teneurs en xylane ont fortement diminué, tout comme celles en mannane. Quant aux teneurs en glucane et insolubles, elles ont logiquement augmenté. Le broyat palette présente un ratio de sucres

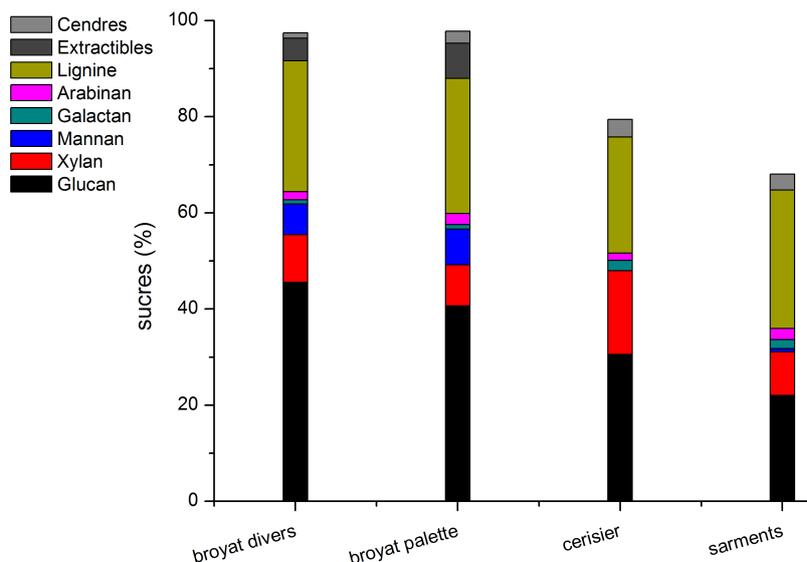


Figure 4.22: Composition chimique des autres biomasses avant traitement.

proche de celui d'une fin de réaction, ce qui est en accord avec les résultats précédents sur le rendement et les teneurs élémentaires.

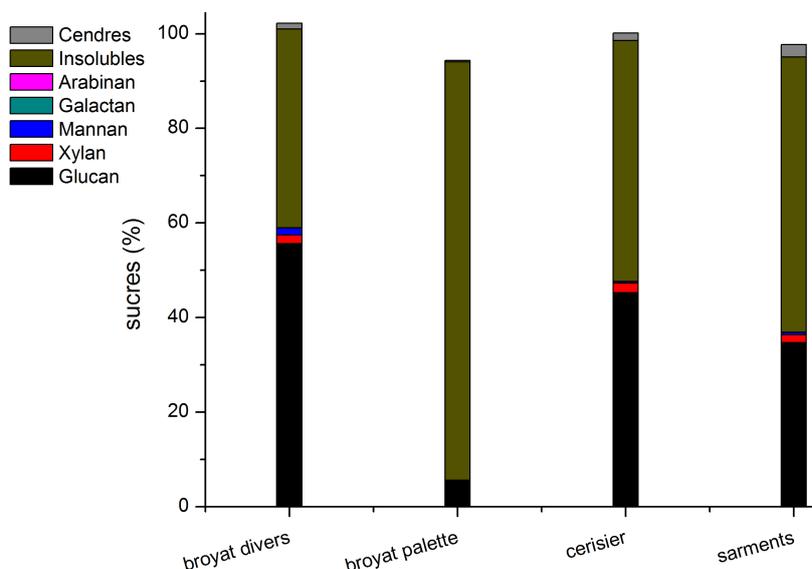


Figure 4.23: Composition chimique des autres biomasses à 180°C pendant 8h dans l'eau (autres biomasses, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).

L'analyse de la teneur en sucres indique que dans le cas de ces biomasses traitées pendant 24h dans l'acide formique, la réaction est presque terminée. En effet, il ne reste que très peu de glucane (< 10%, excepté pour les sarments, env. 20%) dans les hydrochars et la majorité du bois s'est transformée en insolubles. Certes le broyat palette est le plus avancé des autres biomasses, mais au vu des résultats obtenus après 8h on aurait pu s'attendre à ce que sa réaction après 24h soit déjà terminée.

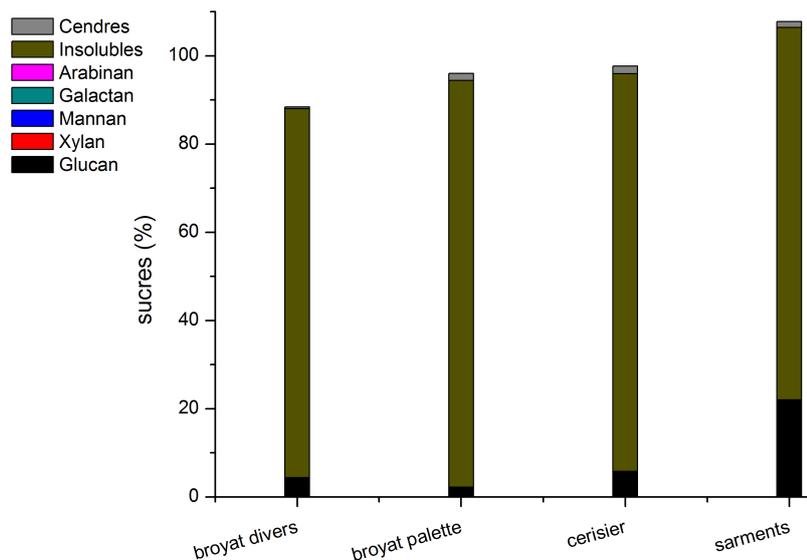


Figure 4.24: Composition chimique des autres biomasses à 180°C pendant 24h dans l'acide formique (autres biomasses, AF (10%*m.*), L/S=10, 180°C, 10b, 24h).

g) La morphologie des carbones

Les images MEB des autres biomasses sont présentées en Figure 4.25 pour le broyat divers et pour les autres biomasses en Annexe H. Après 8h, le broyat palette, le cerisier et les sarments présentent en surface des objets 3D non sphériques, en revanche le morceau analysé au MEB de l'hydrochar du broyat divers ne présente pas de modification visible, il est donc difficile de conclure sur ces images. Après 24h dans l'acide formique, les autres biomasses ont un comportement similaire à celui des feuillus, avec la présence de billes et d'objets 3D non sphériques et la disparition de la structure du bois de départ.

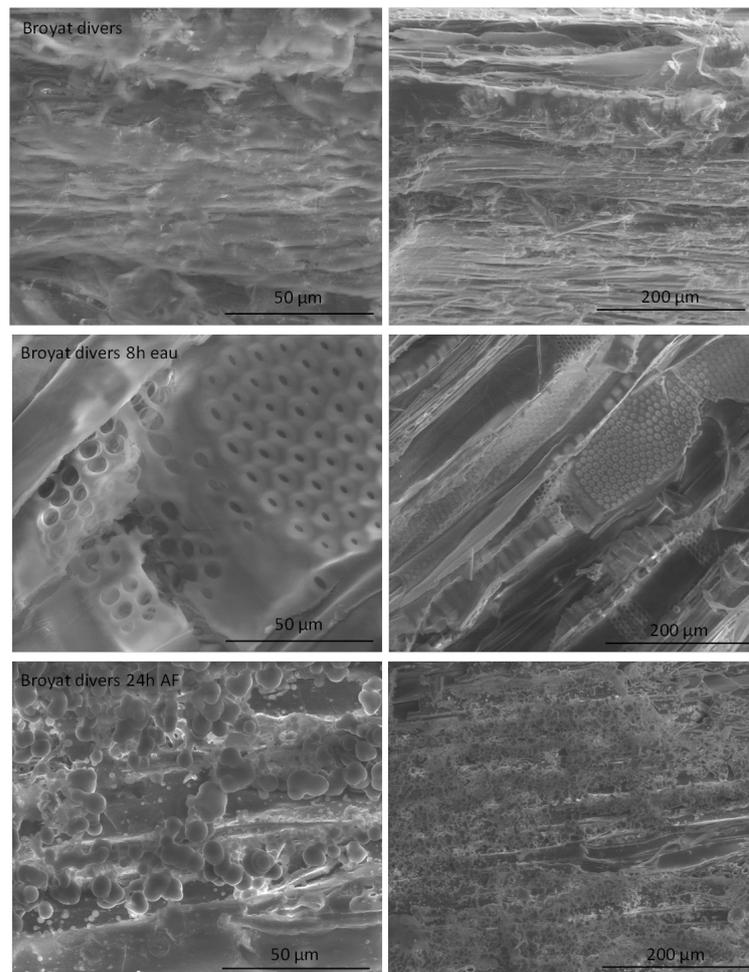


Figure 4.25: Images MEB du broyat divers (haut) et des hydrochars obtenus à partir du broyat divers pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.

4.4.2 Analyses sur le liquide

a) Expérience à 180°C pendant 8h dans l'eau

Le carbone organique total et les molécules présentes en solution pour les autres biomasses après 8h dans l'eau sont respectivement présentés en Figures 4.26 et 4.27. Les teneurs en carbone organique sont comprises entre 5 et 40g/L.

Les autres biomasses présentent dans leur milieu du furfural en plus ou moins grande quantité, correspondant à un rendement en furfural compris entre 8% (sarments) et 16%(broyat divers). En revanche, le broyat palette n'en contient plus mais il présente de l'acide lévulinique (en accord avec les précédents résultats, réaction plus avancée). Le broyat divers et les sarments présentent quant à eux du 5-HMF en plus. La présence de 5-HMF indique donc peut-être la conversion du glucose plus précocement que pour le broyat divers.

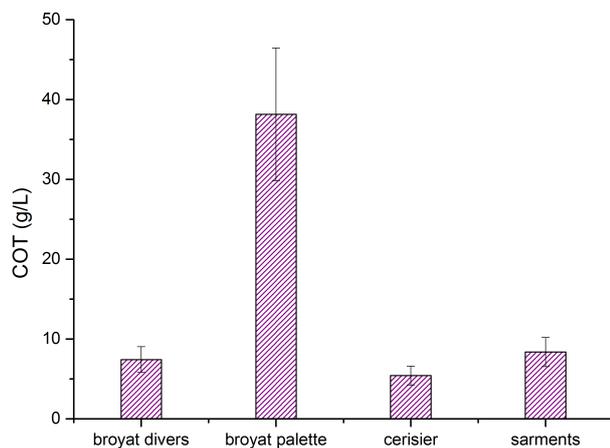


Figure 4.26: Carbone organique total des différentes autres biomasses à 180°C pendant 8h dans l'eau (autres biomasses, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).

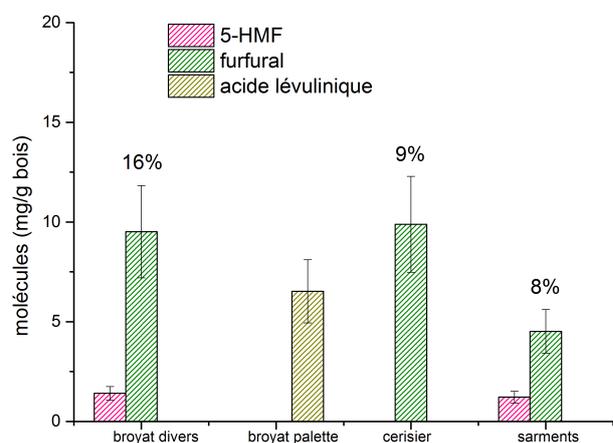


Figure 4.27: Quantité de molécules des différentes autres biomasses à 180°C pendant 8h dans l'eau (autres biomasses, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).

b) Expérience à 180°C pendant 24h dans l'acide formique

Les molécules présentes en solution après 24h de réaction dans l'acide formique pour les autres biomasses sont présentées en Figure 4.28. Les autres biomasses présentent dans leur milieu de l'acide lévulinique en plus ou moins grande quantité.

Excepté le cerisier, les autres biomasses présentant des teneurs en lignine élevées et des teneurs en xylane relativement faible. Comme observé précédemment sur les résineux, ces deux tendances entraîneraient une carbonisation un peu plus rapide. Comme pour les biomasses agricoles, cette hypothèse est confirmée puisque les autres biomasses ont des teneurs en lignine et xylane similaires à celles des résineux, et semblent aussi avancées que pour les résineux.

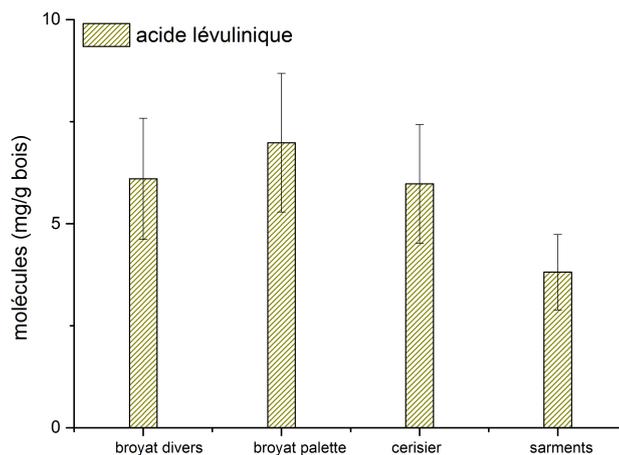


Figure 4.28: Quantité de molécules des différentes autres biomasses à 180°C pendant 24h dans l'Acide Formique (autres biomasses, AF (10%*m.*), L/S=10, 180°C, 10b, 24h).

4.5 Conclusion

Afin de répondre aux questions posées en début de chapitre à savoir le procédé versatile, et donc de l'influence du groupe ou de l'essence, les résultats ont été présentés sous forme de diagramme Van Krevelen sans traitement (Figure 4.29), après 8h de réaction dans l'eau (Figure 4.30) et après 24h de réaction dans l'acide formique (Figure 4.31).

Initialement, la majorité des biomasses de départ sont regroupées autour de valeurs en O/C et H/C respectivement de 0,73 ($\pm 0,04$) et 1,52 ($\pm 0,12$). Les rémanents excepté le châtaignier sont excentrés de ce point, tout comme la luzerne fraîche et l'écorce de pin. Aux extrémités se trouvent les feuilles d'olivier qui sont constituées initialement de peu d'oxygène (<30%) et la paille de riz qui, elle, est composée de beaucoup plus d'oxygène que de carbone.

Après 8h de réaction dans l'eau pure, les biomasses semblent éparpillées un peu partout sur le diagramme. Aucune logique ne semble ressortir de ce traitement. Au sein d'un même groupe, les ratios atomiques O/C et H/C peuvent varier respectivement jusqu'à plus ou moins 0,35 et 0,7. Comme observé lors des analyses élémentaires, la biomasse étant la plus avancée après 8h dans l'eau pure est le broyat palettes.

Le traitement à 24h dans l'acide formique semble entraîner les biomasses dans une même direction, par une réaction de déshydratation. Les biomasses sont regroupées autour de valeurs en O/C et H/C respectivement de 0,33 ($\pm 0,04$) et 0,86 ($\pm 0,09$). L'écart sur le O/C n'a pas varié en revanche celui sur le H/C a quelque peu diminué. Les deux points présents aux extrémités initialement sont après 24h encore excentrés de la valeur moyenne. Les feuilles d'olivier n'ont été que très faiblement impactées par le traitement de HTC tandis que la paille de riz nécessiterait probablement un temps de réaction plus long pour atteindre des teneurs similaires à celles des autres biomasses.

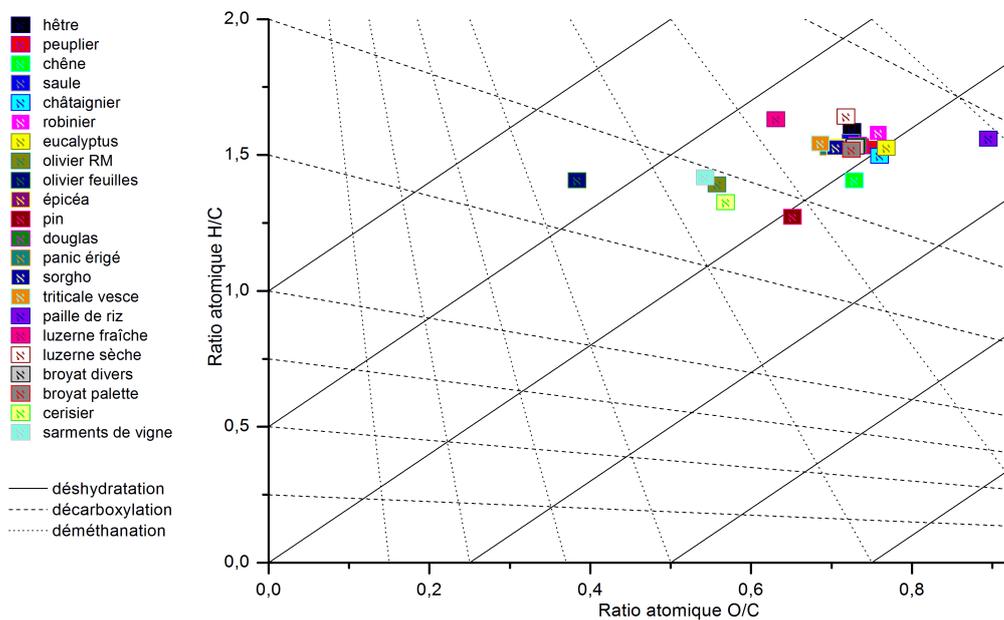


Figure 4.29: Diagramme de Van Krevelen pour toutes les biomasses sans traitement.

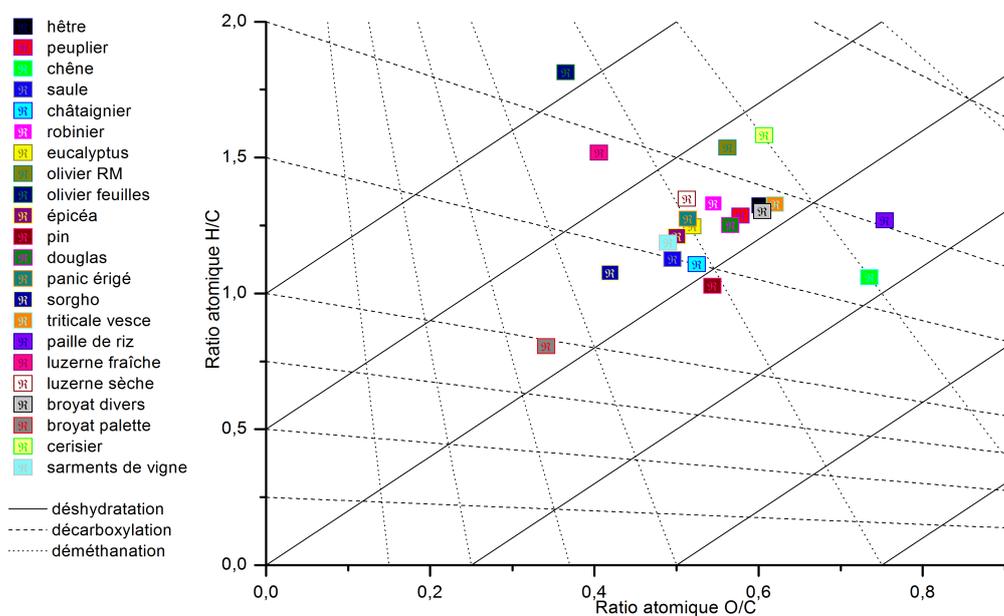


Figure 4.30: Diagramme de Van Krevelen pour toutes les biomasses à 180°C pendant 8h dans l'eau (biomasses, eau, L/S=10, 180°C, 10b, 8h).

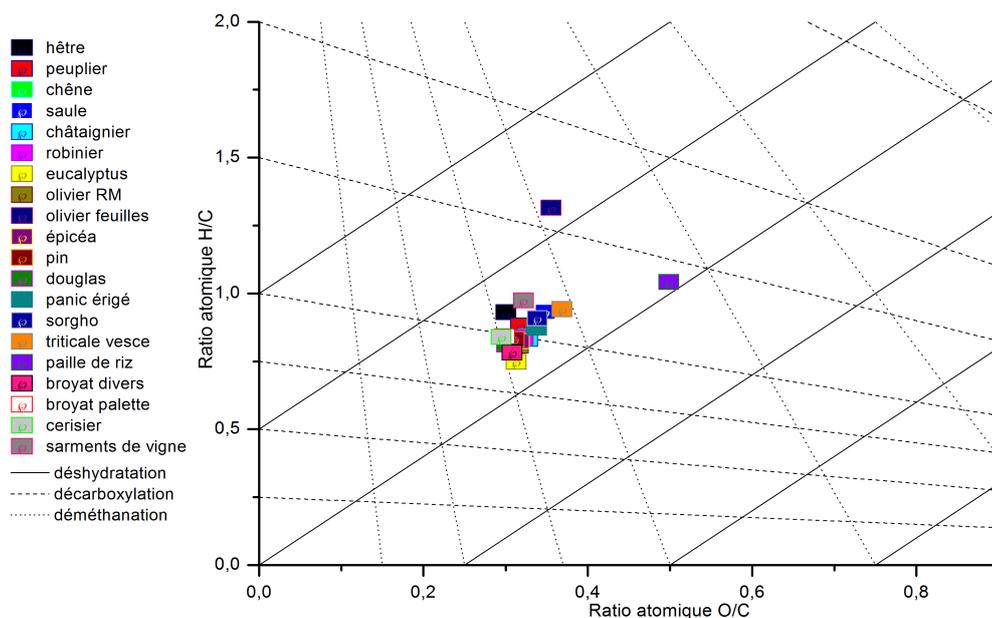


Figure 4.31: Diagramme de Van Krevelen pour toutes les biomasses à 180°C pendant 24h dans l'Acide Formique (biomasses, AF (10%*m.*), L/S=10, 180°C, 10b, 24h).

Pour conclure, un traitement plus long et avec un adjuvant (l'acide formique) semble permettre l'obtention d'hydrochars avec des compositions élémentaires similaires. De plus, ces hydrochars sont en termes de compositions chimiques plus uniformes qu'au départ (insolubles et peu de glucane).

Comme observé pour le hêtre, la carbonisation hydrothermale entraîne dans un premier temps la dégradation des hémicelluloses, puis de la cellulose, le devenir de la lignine est quant à lui plus difficile à juger, puisque l'analyse de la teneur en lignine par la méthode de Klason est faussée après HTC. Il apparaît relativement clairement que les biomasses ayant des teneurs en lignine initiales de l'ordre de 25-30% couplées à de faibles teneurs en xylane (<10%) se convertissent plus vite que les autres (teneurs en glucane finales <10% et quantité de furfural aux alentours de 10mg/g de bois).

Chapitre 5

Investigations complémentaires

Ce dernier chapitre présente, de façon sommaire, une approche du génie chimique de la carbonisation hydrothermale avec d'une part l'utilisation de méthodes d'activation qui sont des alternatives de carbonisation hydrothermale (micro-ondes ou fluides supercritiques) et d'autre part, la proposition d'un schéma de procédés réalisé avec l'analyse des flux de matière.

5.1 Méthodes avancées (MW, en continu, supercritique)

Différentes méthodes avancées de carbonisation hydrothermale ont été testées afin d'étudier leur influence sur la biomasse comparées à celle réalisée en bombe hydrothermale.

5.1.1 HTC assistée par micro-ondes (MW)

La chimie sous micro-ondes est une technique de plus en plus utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie car elle permet de répondre à sept des douze principes de la chimie verte énoncés par Anastas et Kirchhoff [6] parmi lesquels la diminution du nombre d'étapes réactionnelles, l'utilisation de solvants non toxiques (dans notre cas, l'eau) ou encore l'efficacité énergétique. Le micro-onde utilisé est un micro-onde de marque CEM (Discover and Explorer SP) et monomode en irradiation permanente, une puissance variable et une température interne homogène. Les échantillons de glucose et de hêtre sont traités pendant 1h, 3h, 5h et 7h à 180°C, à un ratio liquide/solide de 10 dans l'eau et seulement pendant 3h et 5h en présence de NaCl (0,5M).

a) Glucose

i. Eau

La Figure 5.1 présente le rendement en solide et les teneurs élémentaires observés en fonction du temps et du mode de traitement (MW pour Micro-ondes et HTC pour carbonisation hydrothermale) dans l'eau. Avec le micro-ondes, 5h sont suffisantes pour obtenir du carbone hydrothermal alors que 8h sont nécessaires en HTC. A noter qu'après 8h, la quantité de carbone est inférieure à celle à 7h avec le micro-ondes. En ce qui concerne les teneurs élémentaires, la teneur en carbone augmente avec le temps. Dès 5h, celle-ci a augmenté de près de 50%. De la même façon que pour le rendement, la teneur en carbone du 8h avec HTC est comprise entre celle du 5h et du 7h sous micro-ondes. La teneur obtenue après 7h (66%) est similaire à celle obtenue après 16h en HTC. Les teneurs en oxygène et en hydrogène diminuent pour leur part. A la différence du rendement et de la teneur en carbone, la teneur en oxygène est inférieure à celle du 7h.

La Figure 5.2 présente le carbone organique total et la quantité de molécules en solution (mg/g de glucose). Le carbone organique total diminue avec le temps comme pour la HTC. La production de carbone hydrothermal étant plus rapide avec les micro-ondes, il est logique de voir que dans les premières heures, les teneurs en COT sont inférieures avec les micro-ondes que pour la HTC. Concernant les molécules, les trois molécules habituellement extraites sont produites. Dès 1h sous micro-ondes, du 5-HMF est formé. Sa quantité augmente jusqu'à 3h puis rediminue lorsque de l'hydrochar apparaît, soit à 5h. Le furfural est lui aussi produit

dès 1h et à plus de 4h sous HTC. L'acide lévulinique est formé dès 5h sous micro-ondes et 8h en HTC.

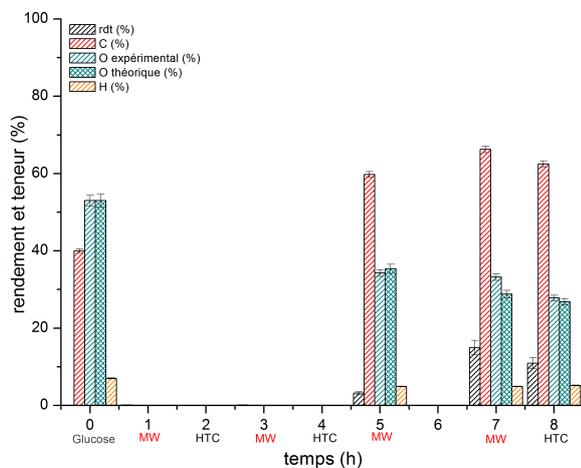


Figure 5.1: Influence du micro-ondes à 180°C dans l'eau sur le rendement et les teneurs élémentaires comparé à HTC (glucose, eau, L/S=10, 180°C).

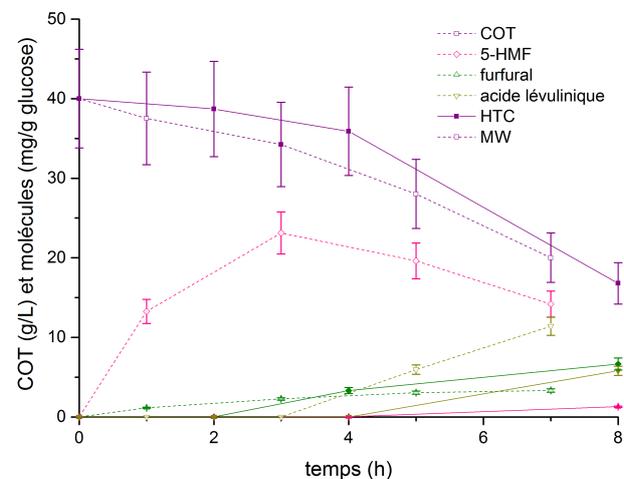


Figure 5.2: Influence du micro-ondes à 180°C dans l'eau sur le carbone organique total et la quantité de molécules comparé à HTC (glucose, eau, L/S=10, 180°C).

Pour conclure, les micro-ondes accélèrent la vitesse de réaction que ce soit en termes de composition élémentaire des hydrochars que de molécules présentes en solution.

i.i. NaCl

La Figure 5.3 présente le rendement en solide et les teneurs élémentaires observés en fonction du temps et du mode de traitement dans NaCl (0,5M). Comme dans l'eau pure, de l'hydrochar est produit plus rapidement avec le micro-ondes que par HTC. Le sel permet aussi d'obtenir du carbone hydrothermal plus vite qu'avec l'eau pure (3h contre 5h). Comme dans l'eau, le rendement à 8h est inférieur à celui à 5h sous micro-ondes.

La teneur en carbone augmente avec le temps. A 3h celle-ci a augmenté de plus de 65%. La teneur obtenue après 5h (68%) est similaire à celle obtenue après 16h en HTC. Les teneurs en oxygène et en hydrogène diminuent pour leur part. Les teneurs en oxygène sont cette fois-ci inférieures à celles obtenues par HTC.

La Figure 5.4 présente le carbone organique total et la quantité de molécules en solution (mg/g de glucose). Le taux de carbone organique total diminue avec le temps comme pour la HTC mais la vitesse est plus rapide. Comme pour la teneur en carbone de l'hydrochar, la valeur de COT obtenue après 5h est similaire à celle atteinte après 16h par HTC. Concernant les molécules extraites, ces dernières sont produites dès 3h sous micro-onde. Dans ces conditions et dès 5h, le 5-HMF n'est plus observé alors que l'acide lévulinique se trouve en quantité très importante (30mg/g glucose), seule la HTC avec ajout de NaCl sous agitation pendant 24h avait donné une quantité aussi élevée.

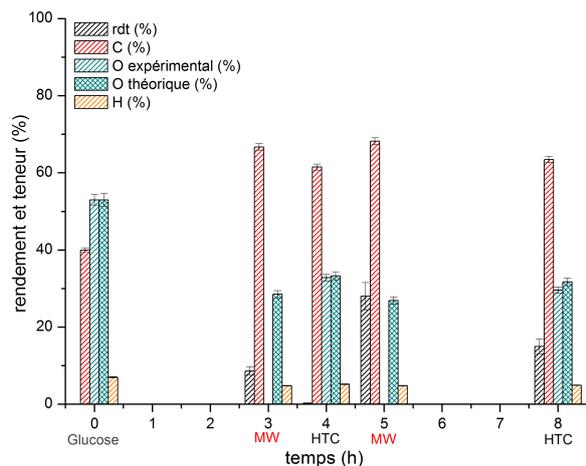


Figure 5.3: Influence du micro-ondes à 180°C avec NaCl (0,5M) sur le rendement et les teneurs élémentaires comparé à HTC (glucose, NaCl (0,5M), L/S=10, 180°C).

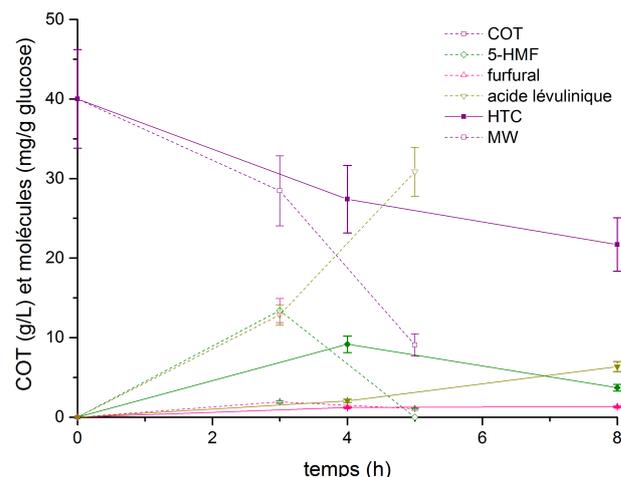


Figure 5.4: Influence du micro-ondes à 180°C avec NaCl (0,5M) sur le carbone organique total et la quantité de molécules comparé à HTC (glucose, NaCl (0,5M), L/S=10, 180°C).

En conclusion, comme lors de la carbonisation hydrothermale du glucose en voie thermique, l'ajout de sels augmente la cinétique de conversion. Combiné aux micro-ondes, cet ajout permet de réduire de façon importante le temps de production des hydrochars. En 5h avec la technologie des micro-ondes, on peut ainsi obtenir des hydrochars ayant des caractéristiques similaires à ceux obtenus en 16h en bombes hydrothermales.

b) Hêtre

La Figure 5.5 présente le rendement en solide et les teneurs élémentaires observés en fonction du temps et du mode de traitement dans l'eau. Sous micro-ondes, le rendement en solide est d'environ 70% jusqu'à 5h de réaction et diminue à 67% à 7h (valeur similaire à celles obtenues en HTC classique entre 8h et 10h).

Comme pour le rendement, la teneur en carbone a augmenté par rapport au hêtre de départ. Elle reste constante entre 1h et 5h (51%), puis augmente de quelques pourcents à 7h (53%). La HTC assistée par micro-ondes permet d'obtenir un hydrochar avec une teneur en carbone plus élevée dans les toutes premières heures de réaction (jusqu'à 3h). Après 3h de traitement, les teneurs en carbone sont sensiblement les mêmes (à 7h sous MW 53%, à 8h en bombe 54%).

Les teneurs en oxygène diminuent de quelques pourcents dès les premières heures de traitement (à 3h, 41,7%) et restent constantes. Après 3h de traitement, les teneurs en oxygène sont sensiblement les mêmes (à 7h sous MW 41%, à 8h en bombe 39%). Concernant les teneurs en hydrogène, elles augmentent entre 1h et 5h puis à 7h diminuent en dessous de la teneur initiale (5,4%). A la différence de la HTC classique où cette teneur reste constante entre la teneur initiale et celle à 8h (env. 6%).

La Figure 5.6 présente le carbone organique total et la quantité de molécules en solution (mg/g de glucose). Le carbone organique total semble augmenter légèrement avec le temps. Néanmoins au vu de l'incertitude sur les valeurs, il est possible de se demander si, comme pour la HTC, cette teneur n'est pas constante? Concernant les molécules, comme lors de la carbonisation hydrothermale seul du furfural est obtenu. Ce dernier est présent dès 3h en plus grande quantité que celle obtenue au maximum en HTC classique soit à 10h (35 vs 25mg/g hêtre). Le furfural est issu de la dégradation des hémicelluloses, celles-ci sont probablement dégradées plus rapidement par HTC assistée par MW que par HTC classique. Les rendements en furfural correspondants sont pour la HTC classique compris entre 0 et 9% tandis qu'avec la HTC assistée par MW, ils sont compris entre 7 et 21%. Ceux-ci sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par Möller et al. [178] lors de la HTC assistée par MW du xylane à 180°C.

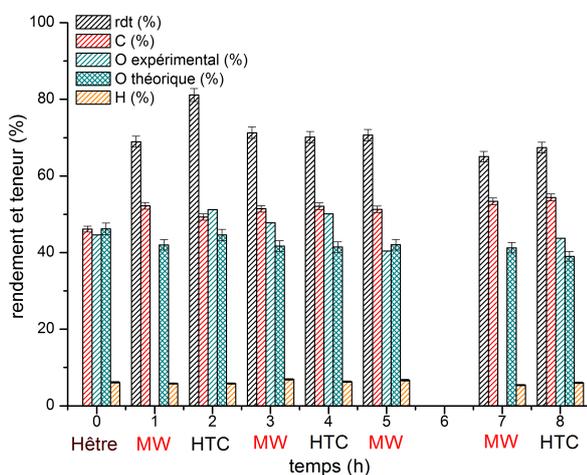


Figure 5.5: Influence du micro-ondes à 180°C dans l'eau sur le rendement et les teneurs élémentaires comparé à HTC (hêtre, eau, $L/S=10$, 180°C).

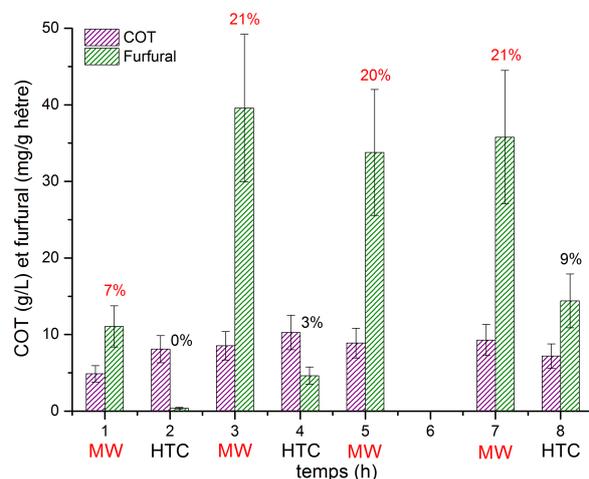


Figure 5.6: Influence du micro-ondes à 180°C dans l'eau sur le carbone organique total et la quantité de molécules comparé à HTC (hêtre, eau, $L/S=10$, 180°C).

c) Conclusion

En comparaison à la HTC, les micro-ondes permettent une accélération de la réaction. En ce qui concerne le glucose, le solide final est obtenu plus rapidement et sa composition élémentaire est similaire à celle des hydrochars obtenus en 16h lors de la carbonisation hydrothermale. L'ajout de sels sous micro-ondes produit le même effet que lors de HTC c'est à dire une augmentation de la vitesse de réaction, le carbone final présentant les mêmes caractéristiques que le 16h en HTC est obtenu en 5h avec le sel contre 7h dans l'eau pure. Concernant le hêtre, l'accélération de la vitesse est aussi observée mais l'impact est moins flagrant sur le carbone final. En effet, les teneurs en carbone et oxygène sont du même ordre de grandeur entre la HTC classique et celle assistée par MW. En revanche que ce soit pour le

glucose ou le hêtre, les micro-ondes permettent une conversion rapide et bien plus importante (quantité) des molécules présentes dans le bois.

5.1.2 En continu : conditions Sous-critiques et Supercritique

Le dispositif utilisé pour réaliser ces investigations complémentaires en continu a été conçu sur la base d'une technologie originale de réacteur développé et breveté au CEA [179].

a) Réacteur Poscea

La représentation schématique du réacteur est présentée en Figure 5.7. La biomasse est placée à l'intérieur d'un tube interne, entre deux frittés. 40g de hêtre sont ainsi traités par de l'eau sous ou supercritique, en lit fixe. Pendant environ une heure, le réacteur est préchauffé sans circulation d'eau. Puis lorsque la température est atteinte, l'eau est mise en circulation et le réacteur monte en pression qui est régulée par réglage manuel du déverseur. Les six heures d'expérience sont déclenchées, une fois la mise en eau effectuée.

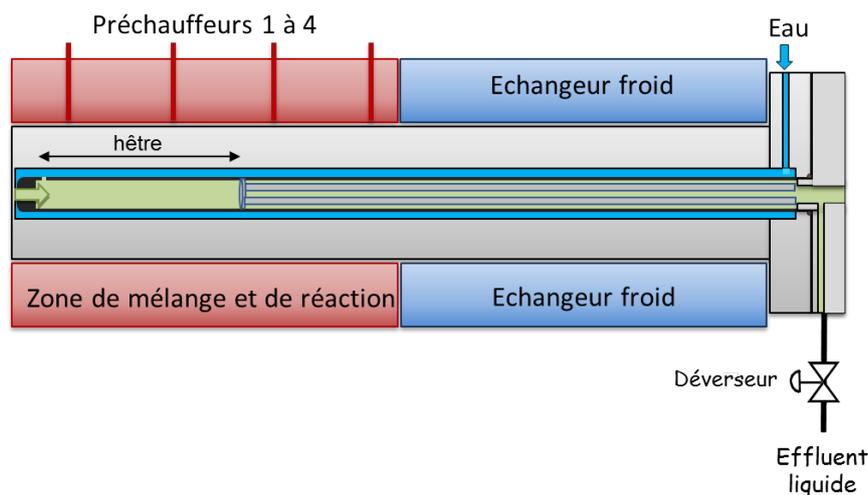


Figure 5.7: Représentation schématique du réacteur Poscea [180].

Les échantillons sont traités pendant 6h par de l'eau pure dont le débit est de 400g/h. Six traitements différents ont été testés :

- 180°C et 10bars,
- 270°C et 100bars,
- 350°C et 165bars,
- 350°C et 200bars,
- 400°C et 230bars,
- et 270°C et 100bars, avec un prétraitement du bois à l'acide formique.

Des prises d'échantillons sont réalisées régulièrement. Celles-ci sont ensuite analysées en carbone organique total et par chromatographie en phase gazeuse. En fin d'analyse, la

matière solide traitée est récupérée et analysée : rendement, analyses élémentaires, taux de cendres et teneurs en sucres composant les polysaccharides.

b) Analyses sur les phases solides

i. Rendement et analyses élémentaires

Les Figures 5.8 et 5.9 présentent respectivement le rendement en solide et la teneur en carbone observés en fonction de la température et de la pression. Chaque point représente une expérience. L'expérience réalisée avec un prétraitement à l'acide formique est indiquée en dessous du point correspondant à l'expérience sans prétraitement. La taille du point et la couleur du point sont fonction du résultat obtenu. Si la teneur ou le rendement sont faibles (<25%), la couleur associée est rouge, entre 25 et 50%, orange, puis jaune entre 50 et 70%, verte entre 70 et 80% et enfin pour terminer bleue à partir de 80%.

Excepté le point à 270°C et 100bars qui semble correspondre à un rendement très faible, ce dernier diminue proportionnellement à l'augmentation de la température et de la pression.

De la même façon que pour le rendement, le point à 270°C et 100bars présente une teneur en carbone quelque peu élevée. La teneur en carbone semble donc augmenter avec la température et la pression. Le prétraitement à l'acide formique semble quelque peu diminuer la teneur en carbone (75,7% sans prétraitement vs 72,6% avec).

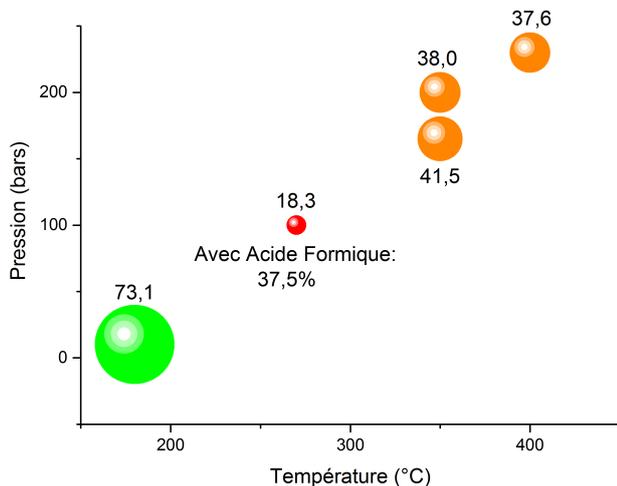


Figure 5.8: Influence de la pression et de la température sur le rendement (hêtre, eau, 6h).

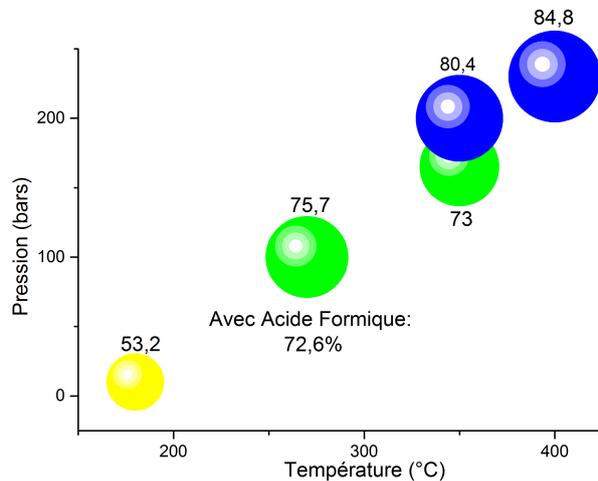


Figure 5.9: Influence de la pression et de la température sur la teneur en carbone (hêtre, eau, 6h).

Les Figures 5.10 et 5.11 présentent respectivement la teneur en oxygène et la teneur en hydrogène observées en fonction de la température et de la pression. Sur le graphique 5.11, la couleur bordeaux montre la baisse significative de la teneur en hydrogène par rapport à celle du hêtre initial (6,1%).

Les teneurs en oxygène et hydrogène semblent diminuer avec la température et la pression. Comme pour le rendement et la teneur en carbone, le point à 270°C et 100bars présente des teneurs en oxygène et hydrogène quelque peu faibles. Le prétraitement à l'acide formique semble quelque peu augmenter les teneurs en oxygène et hydrogène bien qu'au vu des faibles teneurs du même point sans prétraitement, il est difficile d'être certain de l'efficacité ou non de ce prétraitement.

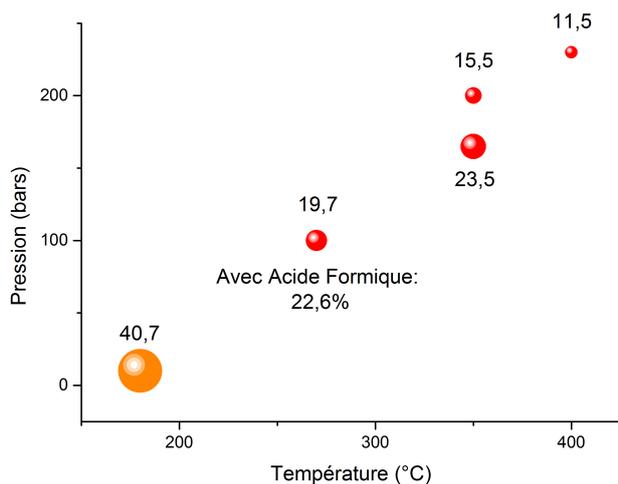


Figure 5.10: Influence de la pression et de la température sur la teneur en oxygène (hêtre, eau, 6h).

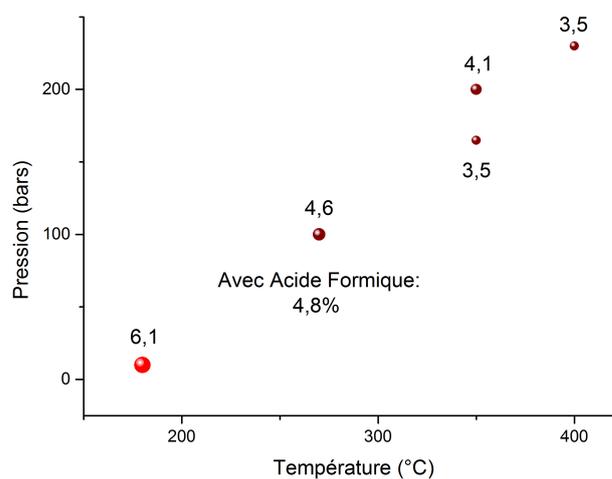


Figure 5.11: Influence de la pression et de la température sur la teneur en hydrogène (hêtre, eau, 6h).

Comme attendu au vu des résultats sur les teneurs élémentaires (C, O et H), le diagramme de Van Krevelen (Figure 5.12) montre que plus la température et la pression augmentent, plus les hydrochars se rapprochent des matières fossiles. De plus, en conditions supercritiques, l'hydrochar obtenu possède des teneurs élémentaires similaires à celles du charbon. Ce diagramme indique aussi que le mécanisme de transformation du hêtre est principalement issu de la déshydratation qu'il s'agisse de conditions hydrothermales, pyrolytiques ou de torréfaction. Par ailleurs, il est à noter que dans des conditions identiques de température (350°C), l'augmentation de la pression résulte en la diminution du ratio O/C et de l'augmentation du H/C. Une réaction de décarboxylation semble se produire en plus de réactions de déshydratation.

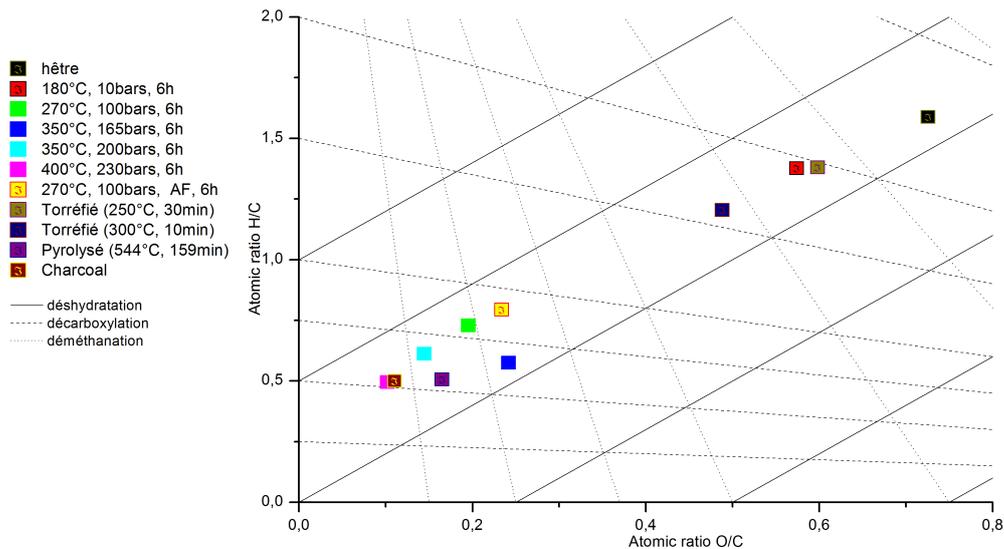


Figure 5.12: Diagramme de Van Krevelen du hêtre, des hydrochars, des hêtres torréfiés [148] et pyrolysé [173].

i.i. Teneur en cendres

La Figure 5.13 présente la teneur en cendres du hêtre et des hydrochars obtenus en conditions sous et supercritiques. Bien que la barre d'erreur soit élevée, ces résultats indiquent que dans les deux cas, le taux des cendres des hydrochars diminue fortement par rapport au bois de départ. L'hydrochar contenant le plus de cendres est obtenu en conditions supercritiques. En effet, sous ces conditions, les sels ne sont plus solubles, d'où un taux de cendres plus important.

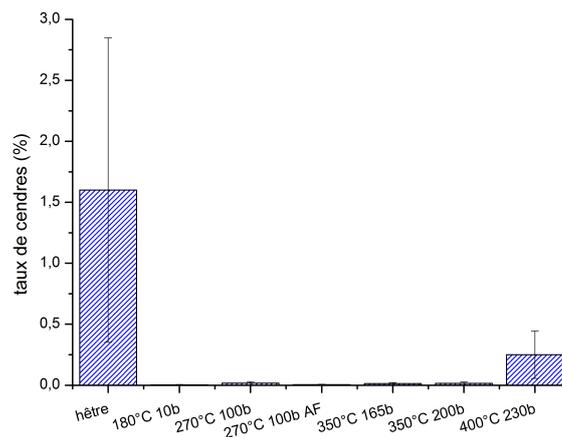


Figure 5.13: Influence de la pression et de la température sur le taux de cendres (hêtre, eau, 6h).

i.i.i. Composition chimique

La Figure 5.14 présente les teneurs en sucres composant les polysaccharides du hêtre et des hydrochars obtenus en conditions sous et supercritiques. Excepté pour l'hydrochar à 180°C et 10bars, la réaction semble être terminée, en effet il ne reste plus que des insolubles dans l'hydrochar. Les compositions chimiques des hydrochars obtenus à 180°C et 10bars en continu pendant 6h et en bombe hydrothermale pendant 8h semblent similaires.

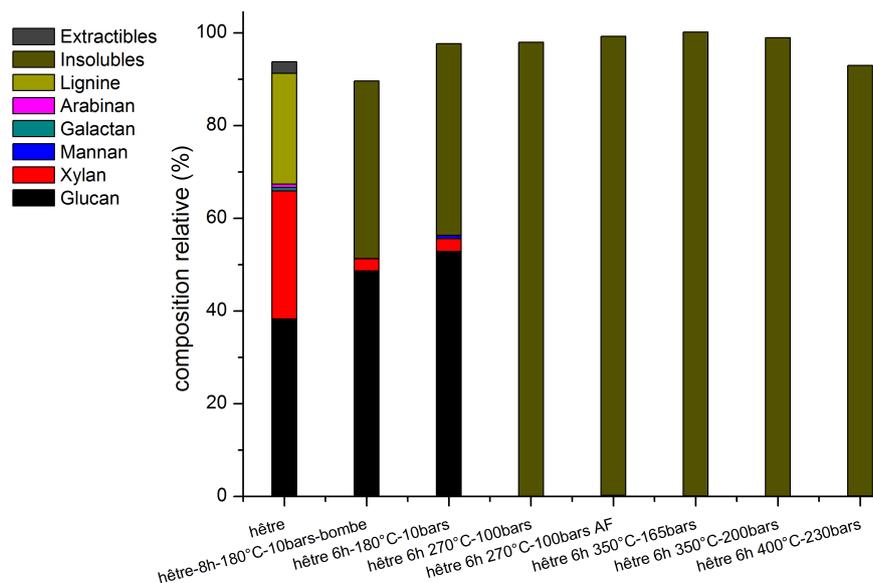


Figure 5.14: Influence de la pression et de la température sur la composition chimique.

i.v. Morphologie des hydrochars

Les images MEB du hêtre et des hydrochars obtenus en conditions sous ou supercritiques sont présentées en Figures 5.15 et 5.16 à deux grossissements.

Pour le hêtre, sont observées de nombreuses fibres parallèles liées entre elles.

A 180°C et 10bars après 6h de réaction, l'hydrochar du hêtre présente une morphologie très proche de celle du hêtre de départ avec néanmoins, la surface semble moins rugueuse que celle du hêtre original (image de gauche).

A 270°C et 100bars, la surface semble comme sur celui à 180°C quelque peu lissée et est couverte d'objets 3D non sphériques. Aux mêmes conditions mais avec un prétraitement du bois à l'acide formique, le morceau analysé ne présente pas de modification visible. Il est donc difficile de conclure sur ces images.

A 350°C et 165bars, comme à 350°C et 200bars, les hydrochars voient leur surface recouverte d'objets 3D non sphériques et les fibres commencent juste à se déstructurer par endroits comme le montrent les images au plus fort grossissement (gauche).

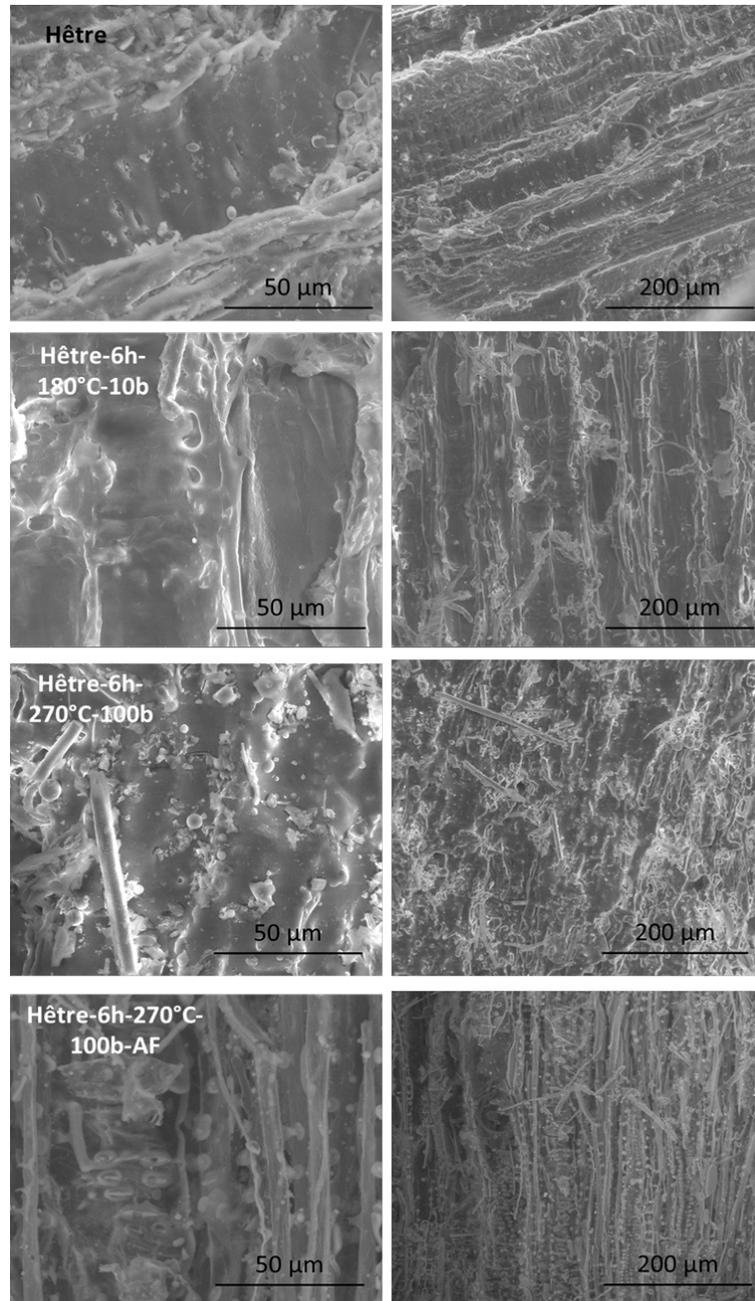


Figure 5.15: Images MEB du hêtre et des hydrochars 6h-180°C-10bars, 6h-270°C-100bars et 6h-270°C-100bars-Acide Formique.

A 400°C et 230bars, des billes et des objets 3D non sphériques sont observés et on remarque que dès 6h les fibres sont déstructurées en conditions supercritiques.

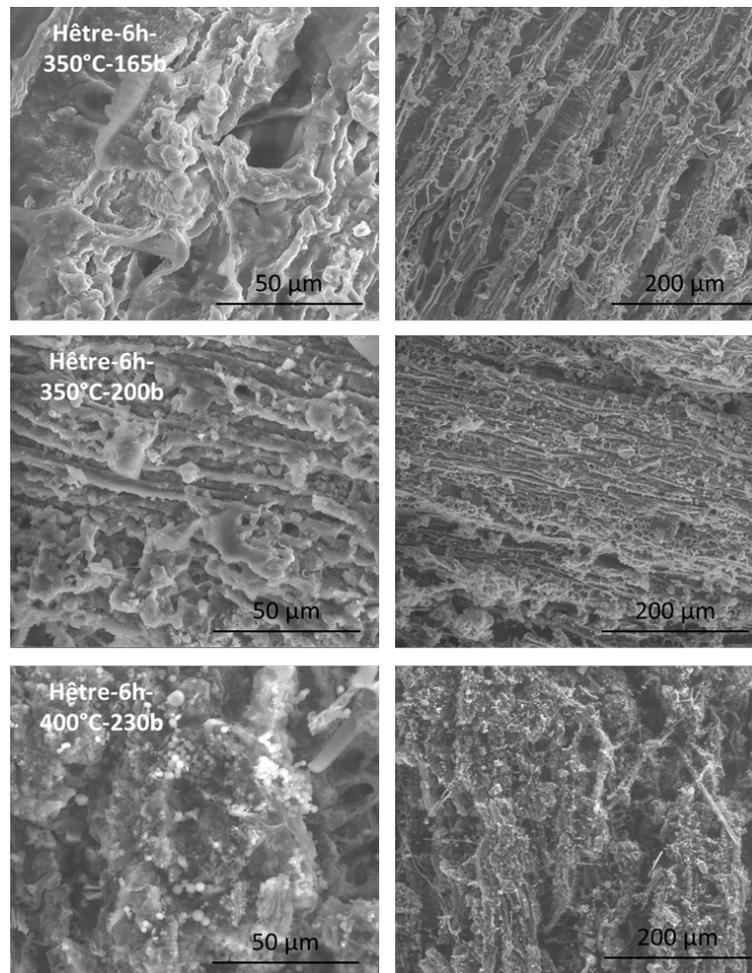


Figure 5.16: Images MEB des hydrochars 6h-350°C-165bars, 6h-350°C-200bars et 6h-400°C-230bars.

Ainsi, l'augmentation de la température et de la pression entraîne l'obtention de carbones ayant des caractéristiques se rapprochant de plus en plus des matières fossiles. Les conditions en eau supercritique permettent d'obtenir un carbone très proche du charbon en matière d'analyses élémentaires et il est intéressant de noter que ce milieu entraîne la déstructuration des fibres bien plus rapidement qu'en eau sous-critique. Le mécanisme en conditions de température et de pression plus élevées semble quelque peu différent de celui se produisant lors de la HTC en bombe hydrothermale. Le furfural étant enlevé au fur et à mesure de la réaction, les billes d'hydrochar se formant en temps normal dans les bombes n'ont pas le temps ici de se former, c'est probablement pourquoi très peu de billes sont visibles en surface.

c) Analyses des phases liquides

Les Figures 5.17 et 5.18 présentent respectivement la quantité de furfural en solution et le carbone organique total en fonction du temps et des conditions expérimentales.

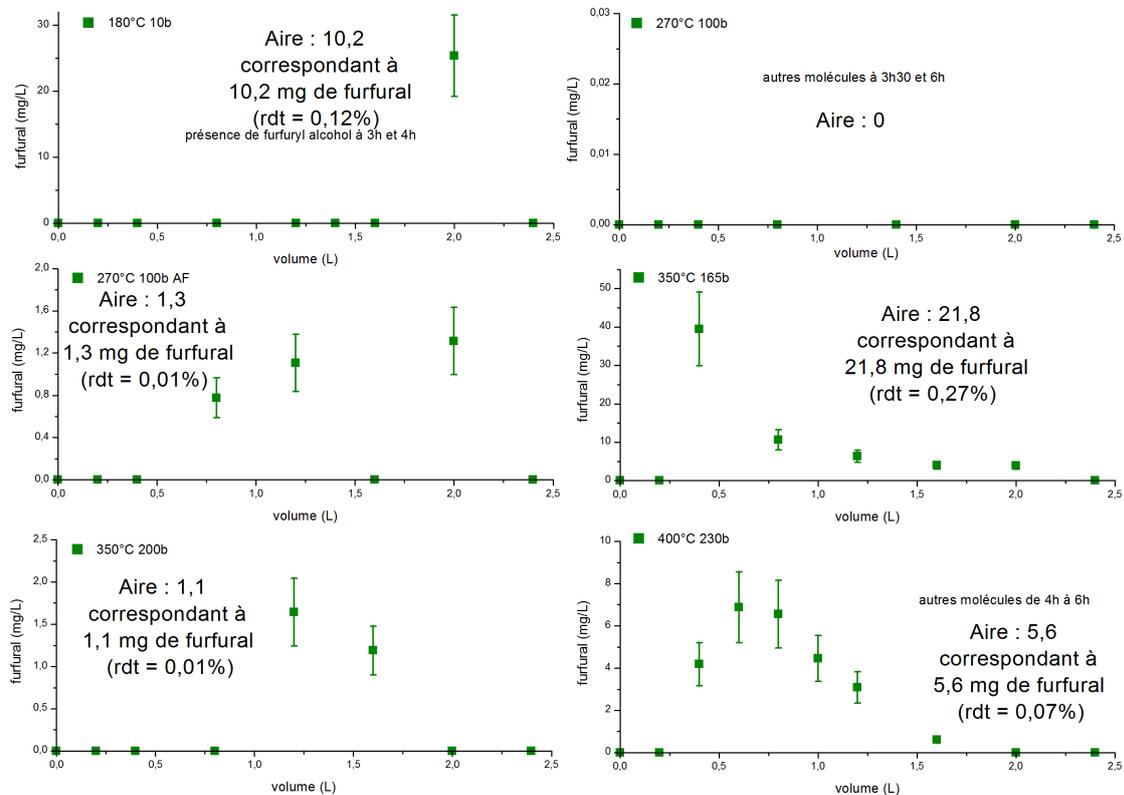


Figure 5.17: Influence de la pression et de la température sur la quantité de furfural en solution (hêtre, eau, 6h).

La quantité de carbone organique total extrait dans le milieu augmente avec la température jusqu'aux conditions supercritiques où la quantité extraite diminue. A une température identique (350°C), l'augmentation de la pression semble résulter en la diminution de la quantité de carbone extrait.

L'évolution, en fonction des températures et pressions, de la quantité extraite de furfural n'est pas similaire à celle de la quantité de COT. En revanche comme pour le COT, les conditions de température et de pression permettant le plus d'extraction sont celle à 350°C et 165b, tandis qu'à 200°C et 100b, le furfural n'est pas détecté. Sachant que ces valeurs sont obtenues à partir de 40g de hêtre, la valeur à 180°C semble très inférieure à celle obtenue en bombe hydrothermale (respectivement 10mg vs env. 30mg à 6h). Il est à noter que le rendement en furfural est moins bon que dans les essais batch.

A 180°C et 10bars, la présence de carbone organique dans le milieu augmente avec le temps de réaction. En ce qui concerne les molécules présentes dans le milieu, de l'alcool furfurylique est observé à 3h et 4h et du furfural à 5h.

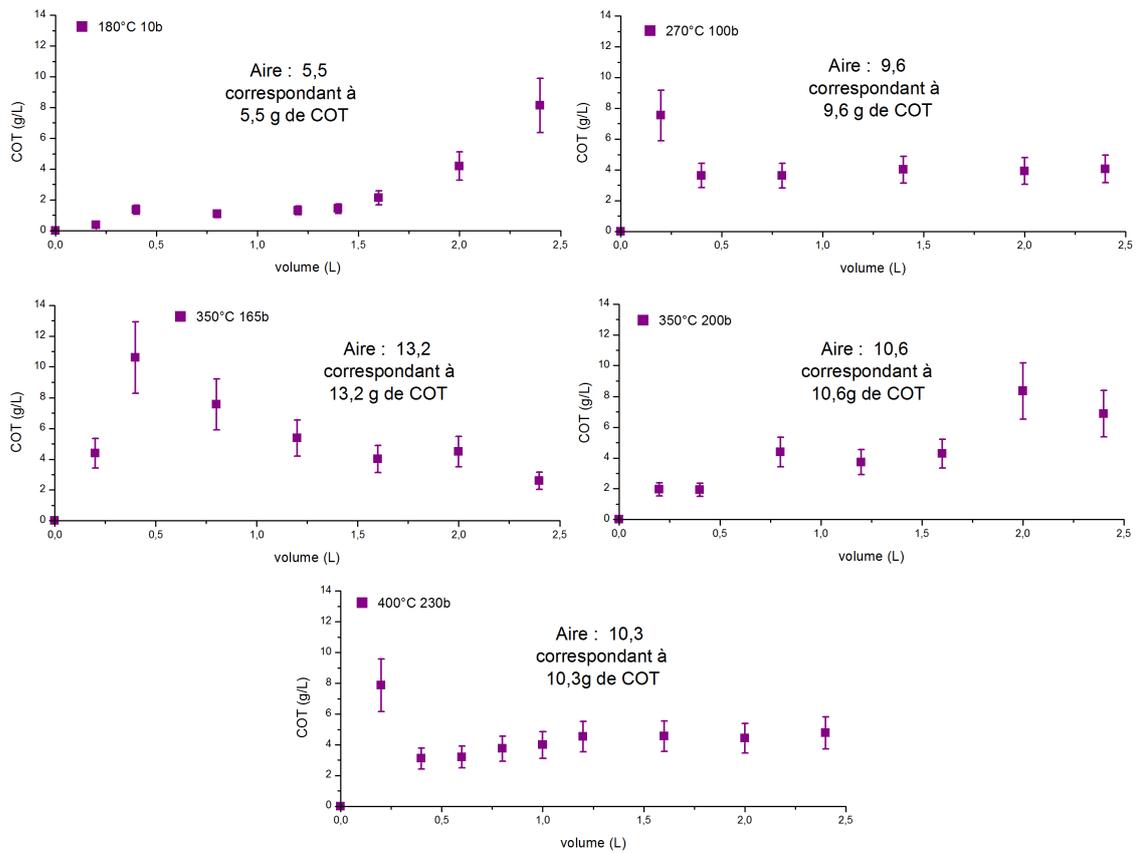


Figure 5.18: Influence de la pression et de la température sur le carbone organique total (hêtre, eau, 6h).

A 270°C et 100bars dans l'eau pure, le carbone organique dans le milieu semble diminuer entre 30min et 1h puis sa teneur semble être constante par la suite. En revanche aucune molécule n'est observée dans le milieu pour l'eau pure. Concernant les molécules dans les mêmes conditions de température et de pression mais avec un prétraitement du bois à l'acide formique, du furfural est observé à 2h, 3h et 5h. Il est à noter que le prétraitement à l'acide formique n'entraîne pas la production d'acide lévulinique comme c'était le cas en conditions hydrothermales classiques. Cependant le temps de traitement (6h) est inférieur à celui où était observé de l'acide lévulinique (8h).

A 350°C et 165bars, le carbone organique dans le milieu semble augmenter entre 30min et 1h puis rediminuer ensuite. La présence de furfural dans le milieu est observée dès 1h et diminue jusqu'à ne plus en détecter à 6h.

A 350°C et 200bars, le carbone organique dans le milieu augmente avec le temps de réaction. Le furfural n'est observé qu'entre 3h et 4h.

A 400°C et 230bars, soit en conditions supercritiques, comme à 270°C, le carbone organique dans le milieu semble diminuer entre 30min et 1h puis sa teneur semble se stabiliser ensuite. En ce qui concerne les molécules présentes dans le milieu, du furfural est observé entre 1h et 4h avec son maximum entre 1h30 et 2h.

5.1.3 Conclusion sur les méthodes avancées

Ainsi, plus la température et la pression augmentent, plus les hydrochars voient leurs caractéristiques élémentaires se rapprocher de celles des matières fossiles. L'eau supercritique semble permettre l'obtention de char favorable à la gazéification.

L'utilisation de l'eau sous et supercritique entraîne la formation d'hydrochar et de molécules qui peuvent être modulés selon les conditions expérimentales (température, pression et prétraitement du bois). L'utilisation des micro-ondes est à privilégier si l'on cherche à récupérer des molécules.

5.2 Proposition de schéma de procédé

Comme observé dans les chapitres précédents, la carbonisation hydrothermale permet la récupération d'un solide et d'une phase liquide chargée en molécules et probablement en minéraux au vu de la diminution vraisemblable (malgré des incertitudes de mesure élevées) du taux de cendres. Ces différents résultats ont conduit à la proposition d'un schéma de procédé pour le hêtre dans les conditions 8h à 180°C dans l'eau. Les résultats obtenus à 8h dans l'eau sont aussi comparés à ceux obtenus après un traitement de 24h à 180°C dans l'acide formique (10%*m.*).

5.2.1 Analyses ICP-OES

Des analyses ICP-OES ont été réalisées dans les deux cas, dans un premier temps sur le hêtre de départ, l'hydrochar et la solution hydrothermale. Comme expliqué dans le Chapitre 1, le hêtre/l'hydrochar/la solution hydrothermale sont mis en contact de 10mL de HNO₃ 16M puis de peroxyde d'hydrogène jusqu'à évaporation complète de la solution. Les résidus sont ensuite repris dans 10mL de HNO₃ 2% molaire et analysés par ICP-OES. Les résultats pour le hêtre de départ qui sont communs aux deux conditions opératoires sont présentés dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1: Résultats ICP-OES pour le hêtre de départ.

Eléments	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P
Teneur (mg/kg de bois)	88,4	15,6	1409,9	196,0	1120,0	461,3	54,2	220,1	137,6
Eléments	S	Si	Sr	B	Cu	Ni	Sn	Ti	Zn
Teneur (mg/kg de bois)	1207,0	64,2	14,0	11,4	36,4	20,4	42,2	104,9	28,1

5.2.2 Analyses ICP-OES sur le 8h à 180°C dans l'eau pure

a) Analyses réalisées sur la phase liquide

Les analyses réalisées sur le hêtre traité hydrothermalement pendant 8h à 180°C dans l'eau pure sont explicitées dans cette partie.

Pour commencer, la solution hydrothermale est analysée par ICP-OES, les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 5.2.

Tableau 5.2: Résultats ICP-OES pour la solution hydrothermale du hêtre traité 8h à 180°C.

Eléments	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P
Teneur (mg/kg de bois)	15,2	10,6	899,2	44,5	855,5	250,3	40,1	78,3	122,1
Eléments	S	Si	Sr	B	Cu	Ni	Sn	Ti	Zn
Teneur (mg/kg de bois)	554,5	25,6	10,8	9,0	8,0	traces	16,6	42,7	23,4

La Figure 5.19 représente les concentrations des éléments dans le bois de départ et dans la solution HTC, afin comparer les éléments avant et après HTC.

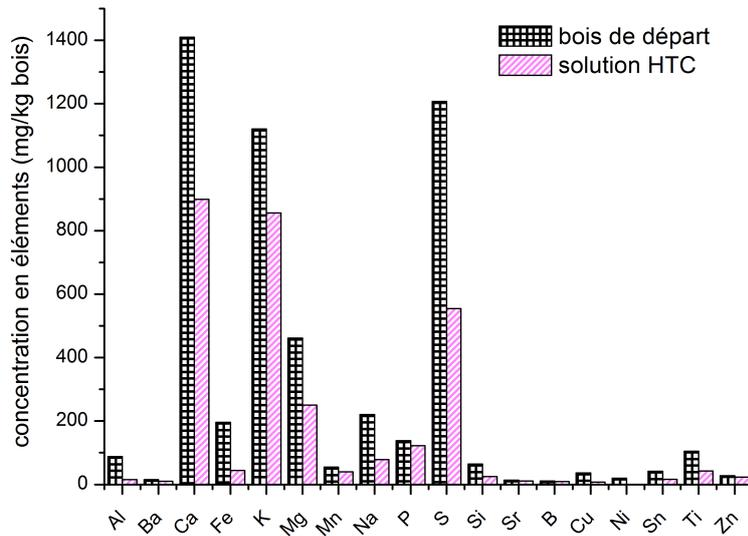


Figure 5.19: Concentration des éléments dans le bois de départ et dans la solution HTC.

L'extraction de cette solution par l'éther qui permet la récupération de furfural (15mg/g de hêtre) est proposée. Une fois l'extraction réalisée, la solution peut être concentrée afin de récupérer d'un côté l'eau qui pourrait être recyclée et réutilisée et de l'autre l'obtention de minéraux comme le montre la Figure 5.20.

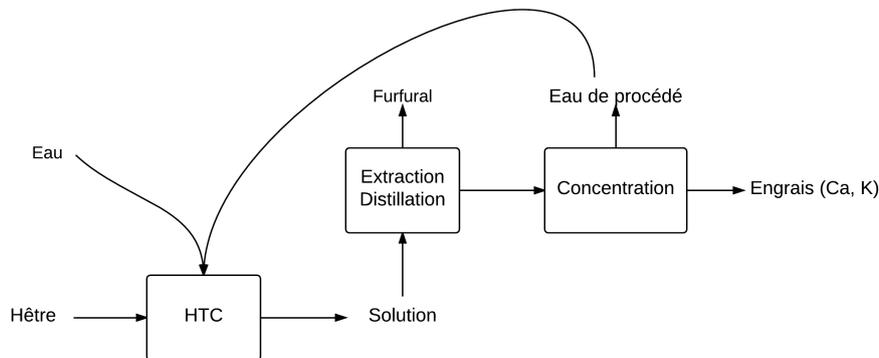


Figure 5.20: Schéma de procédé sur la partie liquide du hêtre 8h à 180°C dans l'eau pure.

Aux erreurs expérimentales près, les éléments présents en solution se retrouvent dans le résidu solide final. Ce dernier est principalement composé de potassium (46% en K_2O), calcium (30% en CaO), phosphore (13% en P_2O_5) et magnésium (11% en MgO). Ces minéraux peuvent être par la suite réutilisés dans l'industrie de la fertilisation comme engrais par exemple.

b) Analyses réalisées sur la phase solide

L'hydrochar obtenu après filtration sur Büchner est lavé par une solution d'acide formique 1M. L'hydrochar et cette solution de lavage sont analysés en ICP-OES et les résultats obtenus sont présentés en Figure 5.21.

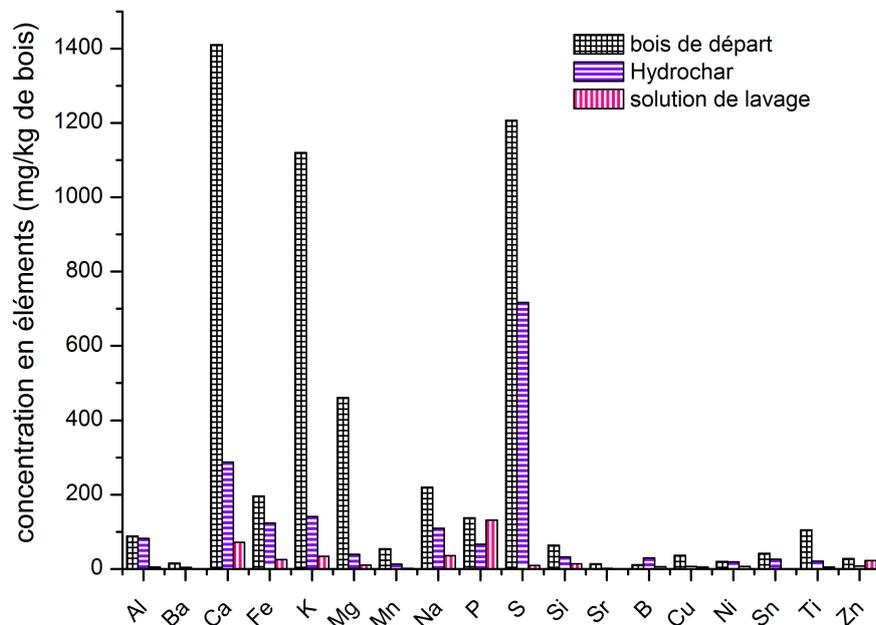


Figure 5.21: Concentration des éléments dans le bois de départ, dans l'hydrochar et dans la solution de lavage.

Afin de vérifier les résultats obtenus, les teneurs en éléments de l'hydrochar, de la solution de carbonisation et de la solution de lavage ont été additionnées. Ces résultats sont présentés en Figure 5.22. Aux erreurs expérimentales près, les résultats sont cohérents dans la majorité des cas, excepté dans les cas du phosphore, bore et zinc qui ont une teneur 2 à 4 fois supérieure à la valeur initiale. En revanche le dosage du magnésium, du cuivre et du titane indique une teneur finale bien inférieure en comparaison des conditions initiales. Ceci peut être attribué à la grande variabilité de la biomasse de départ et/ou à l'incertitude sur la mesure de départ, puisque certains de ces éléments sont présents en faible quantité. Ces six éléments ne sont donc pas considérés sur la répartition des éléments entre la phase liquide, l'hydrochar et la solution de lavage présentée en Figure 5.23.

Cette répartition est effectuée sans tenir compte de la teneur initiale en éléments. Des alcalins à la moitié des métaux de transition (colonne 7 du tableau périodique), les éléments sont lixiviés dans la solution de carbonisation, excepté le sodium qui lui se partage entre la solution et le solide. A partir du fer, les éléments restent préférentiellement dans l'hydrochar.

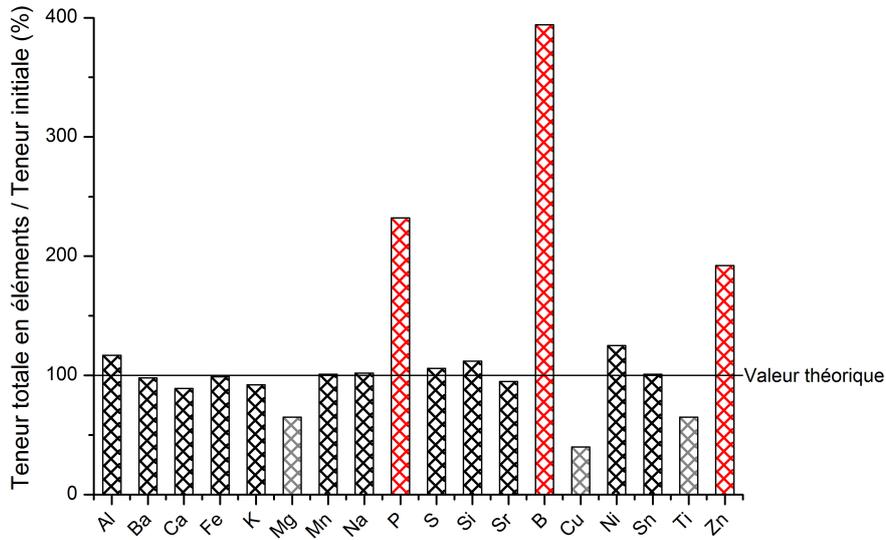


Figure 5.22: Teneurs en éléments dans l'hydrochar, la solution et la solution de lavage comparées au bois de départ.

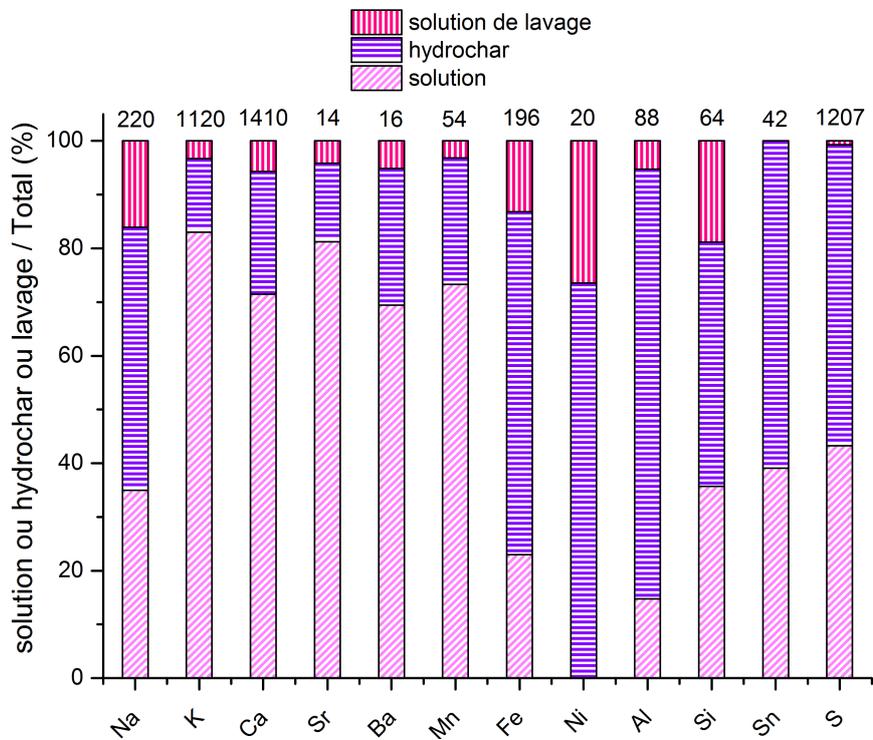


Figure 5.23: Répartition des éléments entre la phase liquide, l'hydrochar et la solution de lavage, avec indiquées en haut les teneurs initiale des éléments dans le hêtre.

Une étape de précipitation est proposée sur la solution de lavage par ajout d'hydroxyde de calcium afin de faire précipiter les éléments récupérés lors du lavage. La comparaison de la teneur en éléments de la solution de lavage avant et après précipitation par $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est illustrée en Figure 5.24. Le fer, le magnésium, le cuivre, le nickel, le titane, le zinc et le phosphore, aux incertitudes près sur ces deux derniers, semblent avoir précipités puisqu'ils sont présents en quantité moindre que dans la solution de lavage. Les cations métalliques ont probablement précipité sous forme d'hydroxydes tandis que le phosphore est probablement sous forme de phosphate de calcium. Toutefois, cette étape n'ayant été réalisée qu'une seule fois, elle nécessite d'être vérifiée, analysée pour le précipité et optimisée.

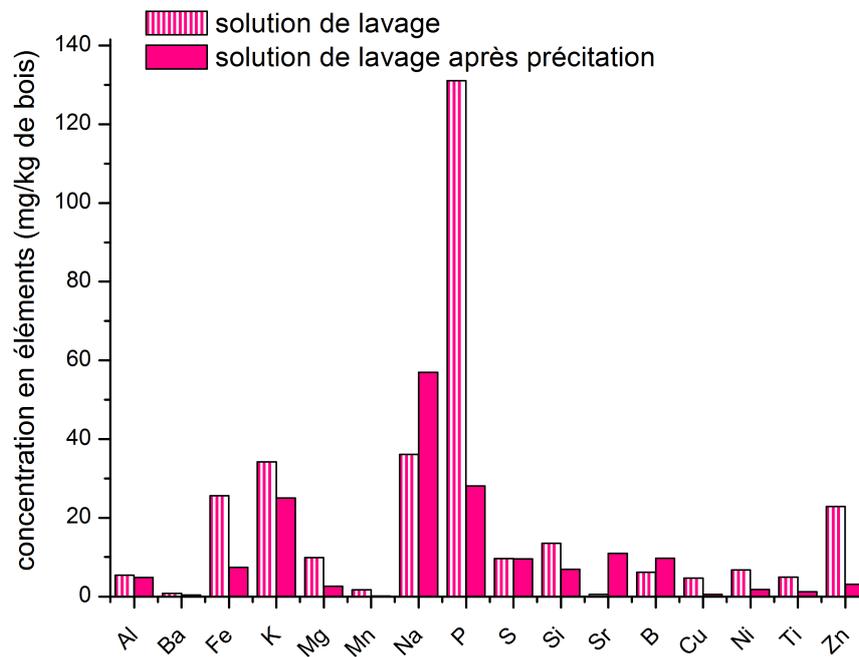


Figure 5.24: Comparaison de la teneur entre éléments de la solution de lavage avant et après précipitation par $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Ainsi, le schéma de procédé regroupant les différentes parties décrites précédemment est présenté en Figure 5.25. Sur cette représentation, nous nous sommes attachés à suivre quatre éléments traceurs :

- le carbone qui nous permet de suivre deux des trois axes principaux de la thèse à savoir, l'augmentation de la densité énergétique de l'hydrochar et la récupération de molécules,
- le potassium pour la récupération de minéraux d'intérêt,
- le nickel pour la récupération de métaux d'intérêt,
- et le soufre pour l'élimination de polluants.

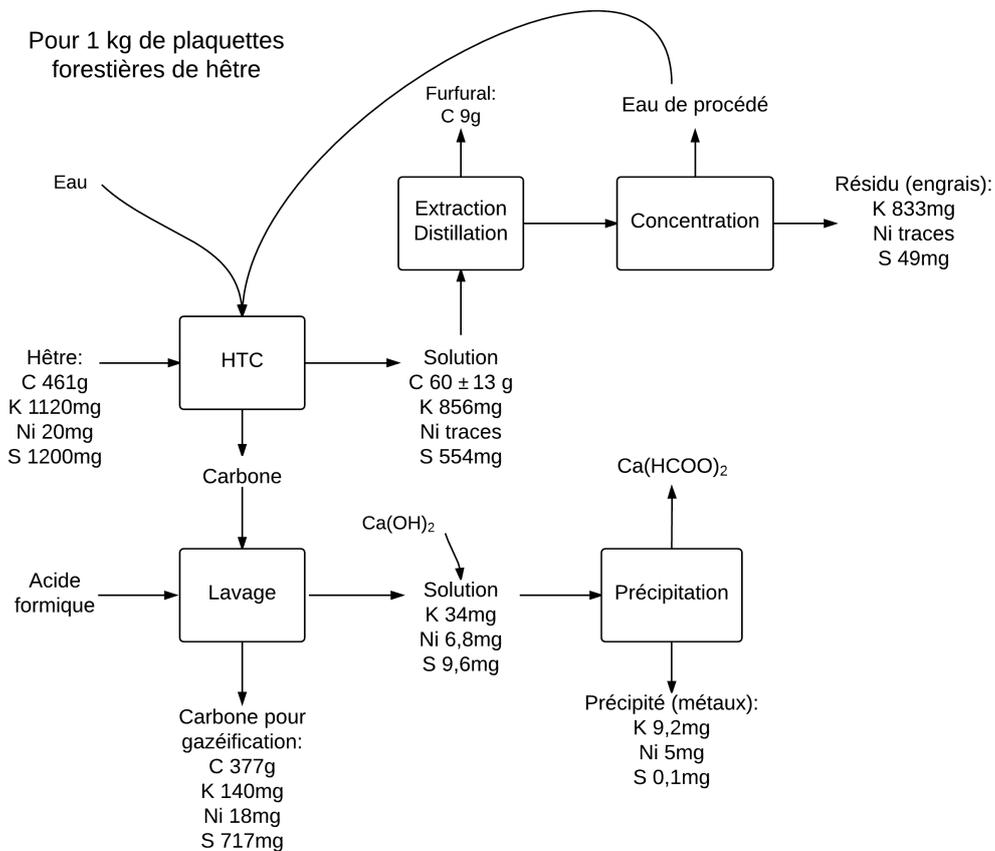


Figure 5.25: Schéma de procédé général de la carbonisation hydrothermale du hêtre 8h à 180°C dans l'eau pure.

5.2.3 Eléments de comparaison avec le traitement à l'acide formique

De la même façon que pour la carbonisation hydrothermale à 8h dans l'eau, des analyses ICP-OES ont été réalisées sur l'hydrochar et la solution HTC obtenus lors de la carbonisation hydrothermale du hêtre à 180 °C pendant 24h dans l'acide formique 2,6M.

Comme lors du traitement à l'eau, certains éléments présentent des résultats incohérents tels que le phosphore, le silicium, le bore et le zinc. Le dosage du magnésium, du cuivre,

du fer, de l'étain et du titane indique une teneur finale bien inférieure à celle initiale. Ces résultats sont illustrés par la Figure 5.26. Ces neuf éléments ne sont pas considérés lors de la comparaison réalisée avec l'hydrochar obtenu à 8h dans l'eau représentée en Figure 5.27.

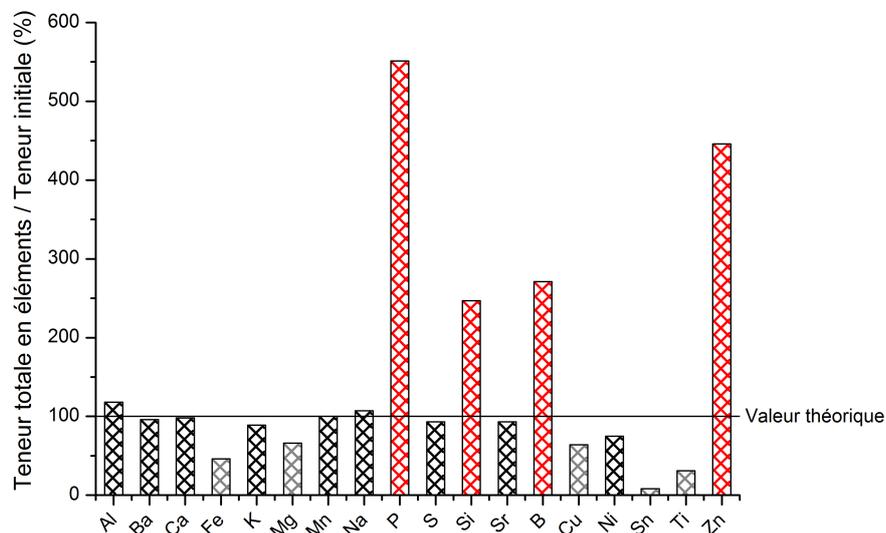


Figure 5.26: Teneurs en éléments dans l'hydrochar, la solution et la solution de lavage comparées au bois de départ.

Comme attendu au vu des résultats obtenus sur les teneurs en cendres des hydrochars bien que celles-ci présentent de fortes incertitudes (0,27% pour l'acide formique vs 0,59% pour l'eau), les analyses ICP-OES montrent la diminution notable des concentrations pour tous les éléments sauf le potassium. Ce dernier a peut-être une cinétique de lixiviation plus rapide que celle des autres éléments. Ces résultats sont prometteurs puisqu'ils laissent entrevoir la lixiviation d'éléments qui peuvent constituer des polluants (par exemple, le soufre) ou qui ont une valeur ajoutée comme le nickel. Comme perspective, la question qui pourrait alors se poser, serait de savoir si ces fortes différences sont dues au temps de réaction ou à l'ajout d'acide formique dans le milieu, afin de choisir au mieux les conditions expérimentales optimales à la récupération de minéraux à haute valeur ajoutée.

En conclusion, bien que nécessitant encore quelque peu d'optimisation, un procédé global visant à récupérer au maximum les éléments valorisables de la biomasse semble réalisable. L'étude de conditions intermédiaires à celles testées ci-dessus pourrait aider à la compréhension des mécanismes de lixiviation des éléments se déroulant lors de la HTC.

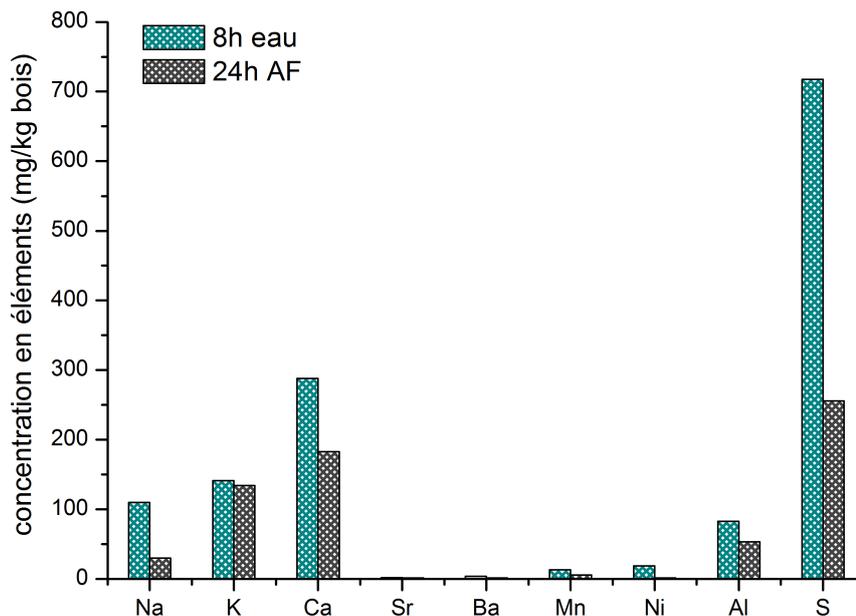


Figure 5.27: Comparaison des éléments de l'hydrochar 8h dans l'eau à celui 24h dans l'acide formique.

5.3 Conclusion

Ce chapitre a permis dans un premier temps, de montrer l'influence que pouvaient jouer l'apport des micro-ondes sur la carbonisation hydrothermale. Cette technique appliquée à une biomasse réelle permet la récupération de molécules bien plus conséquentes que dans des conditions classiques. En revanche en termes de compositions élémentaires des hydrochars, les micro-ondes n'ont pas d'effets significatifs.

Comme étudiée aux Chapitres 2 et 3, l'influence de la température a une nouvelle fois été démontrée dans ce chapitre. L'augmentation de la température permet d'accélérer la vitesse de réaction, avec l'augmentation des teneurs élémentaires (C, O et H) et d'obtenir des hydrochars composés uniquement d'insolubles. De l'augmentation de la pression découlent les mêmes conclusions que pour la température. Seul le mécanisme semble être quelque peu différent, en effet avec la température, celui-ci est composé majoritairement de réactions de déshydratation tandis qu'avec l'augmentation de la pression, une étape supplémentaire de décarboxylation se produit. L'apport des fluides supercritiques a par ailleurs été démontré, l'hydrochar obtenu présentant des caractéristiques similaires à celles du charbon.

Dans un deuxième temps, l'étude a été consacrée à l'élaboration d'un schéma de procédés regroupant les trois axes principaux de la thèse. Ce procédé permettrait la récupération de molécules d'intérêt (furfural) et de minéraux dans un cas qui pourraient servir comme engrais et dans l'autre de valorisation de métaux à haute valeur ajoutée.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail consistait à approfondir l'étude de la carbonisation hydrothermale comme voie de prétraitement de la biomasse lignocellulosique afin d'améliorer ses aptitudes vis-à-vis des procédés thermochimiques et d'en récupérer si possible des composés à haute valeur ajoutée. Pour juger de la bonification de la biomasse, l'étude s'est concentrée sur l'analyse des compositions élémentaires (carbone, oxygène et hydrogène) et chimiques, la perte de masse du solide et la morphologie des hydrochars obtenus. Les composés à haute valeur ajoutée ont eux été analysés par chromatographie en phase gazeuse pour les molécules et par la mesure du taux de cendres pour les minéraux.

La biomasse lignocellulosique étant un matériau complexe, l'étude s'est d'abord orientée sur les systèmes moléculaires modèles présents dans le bois (glucose, cellulose, hémicelluloses). Les systèmes modèles ont permis de démontrer l'influence que pouvaient jouer certains paramètres sur la HTC. Ainsi il a été observé que le temps, la température et/ou l'addition de catalyseurs pouvaient entraîner de nombreuses modifications sur ces systèmes modèles et donc probablement sur la biomasse réelle. Il a été observé que la température idéale de conversion du glucose, xylose et hémicelluloses en hydrochar est de 180°C tandis que la cellulose nécessite une température de 220°C pour être convertie. L'augmentation de la température entraîne par ailleurs l'accélération de la vitesse de réaction, tout comme l'addition de sels au milieu. Cependant, ces derniers constituent un milieu réactionnel empoisonnant pour les catalyseurs utilisés en gazéification. Ils n'ont donc pas été retenus pour les tests sur les diverses biomasses mais pourraient être utilisés pour d'autres applications. Néanmoins, il a été observé que l'ajout de NaF accélérerait fortement les réactions de déshydratation mais ralentissait celles d'aromatisation. De plus, la présence de ce sel permet d'abaisser la température de conversion (150°C vs. 180°C). L'ajout de NaCl permet quant à lui d'accélérer les réactions de déshydratation mais aussi celles d'aromatisation. Il a aussi été montré que l'impact des anions est plus important que celui des cations. L'addition de sels permet aussi la modification de la morphologie des hydrochars, NaCl garde la morphologie sphérique de l'eau mais augmente la taille des particules d'un facteur 13, tandis qu'avec le NaF, des plaques sont obtenues.

Deux mécanismes ont aussi été proposés, l'un pour le glucose et l'autre pour la cellulose. Le glucose se déshydraterait pour donner dans un premier temps du 5-HMF, puis, après déshydratation et décarboxylation, du furfural. Ces deux monomères polymériseraient puis s'aromatiseraient pour former de l'hydrochar. La cellulose, quant à elle, subirait une hydrolyse partielle qui donnerait du glucose, celui-ci se déshydraterait puis polymériserait mais dans ce cas-là sous forme de fibres d'hydrochar. Dans les deux cas, la production d'hydrochar est en compétition avec la formation d'acide lévulinique qui est issu de la transformation du 5-HMF.

Les expériences de carbonisation hydrothermale ont ensuite été poursuivies par celles sur le hêtre, qui a été choisi comme biomasse de référence au vu de sa grande disponibilité

en Europe et du grand nombre de publications sur cette essence dans le domaine des applications thermo-chimiques. Comme lors de la HTC des systèmes modèles, l'augmentation de la température a permis d'accélérer la vitesse de réaction. Cependant à 180 et 200°C, l'hydrochar obtenu après 48h de réaction ne semble pas avoir atteint sa composition élémentaire finale. L'ajout d'alcools, d'acides et de NaCl a permis l'accélération de la cinétique tandis que NaF semble la freiner. A même concentration en acide, plus le pKa est fort et plus les hydrochars présentent des ratios atomiques O/C et H/C faibles. L'analyse de la composition chimique a montré qu'à 180°C, la conversion du hêtre en hydrochar se produisait en deux étapes avec dans une première la transformation des hémicelluloses et dans la seconde celle de la cellulose. En parallèle, l'analyse de la morphologie a montré la formation de billes en surface, apparues plus ou moins rapidement selon le milieu, et la déstructuration des fibres pour certains acides dès 24h alors que celle-ci nécessite 72h avec l'eau. Ces différentes analyses ont conduit à la détermination de deux conditions expérimentales : une dans l'eau pendant 8h et une dans l'acide formique (10% massique) pendant 24h à 180°C, qui ont été appliquées ensuite aux diverses biomasses. Cependant pour obtenir un hydrochar possédant les meilleurs ratios O/C et H/C en un temps relativement court, il faudrait se placer à une température plus élevée que 180°C (>220°C, un ratio liquide/solide de l'ordre de 3 et ajouter un acide au milieu (par exemple : acides oxalique ou formique).

Les conditions expérimentales déterminées à partir de l'étude sur le hêtre ont ensuite été étendues à d'autres essences. Les analyses réalisées sur les feuillus, les résineux, les biomasses agricoles et les autres après HTC présentent les mêmes tendances que pour le hêtre, à savoir une diminution des teneurs en oxygène et hydrogène, du taux de cendres et une augmentation de la teneur en carbone. Les biomasses présentant initialement une teneur en lignine de l'ordre de 25-30% et une faible teneur en xylane (<10%) semblent se convertir plus vite que les autres (teneurs en glucane finales <10% et quantité de furfural aux alentours de 10mg/g de bois). Par ailleurs, les résineux paraissent se carboniser plus rapidement que les feuillus qui se carbonisent plus vite que les biomasses agricoles. La diversification des biomasses a aussi permis de confirmer le mécanisme de la carbonisation hydrothermale, c'est à dire, dans un premier temps la dégradation des hémicelluloses puis celle de la cellulose. Le traitement pendant 24h dans l'acide formique semble agir plus uniformément sur les biomasses (compositions élémentaires finales similaires) que le traitement pendant 8h dans l'eau. La question qui peut alors se poser est de savoir si c'est le temps qui permet cette uniformisation ou l'ajout d'acide ?

Enfin des méthodes d'activation alternatives à la carbonisation hydrothermale "classique" ont été testées, par micro-ondes ou en fluides supercritiques. Les micro-ondes ont permis l'accélération de la vitesse de réaction. L'impact des micro-ondes sur un système modèle est bien plus notable que sur une biomasse réelle. En effet avec le glucose, l'hydrochar est obtenu plus rapidement. Sa composition élémentaire en 7h dans l'eau pure et en 5h avec

l'ajout de sels est du même ordre de grandeur que celle des hydrochars obtenus en 16h lors de la HTC classique. En revanche sur le hêtre, les teneurs élémentaires sont similaires entre la HTC classique et celle assistée par MW. Les micro-ondes ont surtout montré leur efficacité en termes de rendement moléculaire. Ils ont permis une conversion rapide et bien plus importante en termes de quantité de molécules.

Comme observé pour les systèmes modèles et pour le hêtre, l'augmentation de la température et de la pression entraîne l'accélération de la vitesse de réaction. Plus celles-ci augmentent et plus les hydrochars obtenus présentent des caractéristiques se rapprochant de plus en plus des matières fossiles. L'hydrochar obtenu en conditions supercritiques est très proche en termes d'analyses élémentaires du charbon. De plus, plus la température et la pression augmente, plus la déstructuration des fibres est rapide. Il faut aussi relever la transformation dès 270°C et 100bars totale du hêtre en insolubles. Le mécanisme se déroulant à plus haute température et pression semble quelque peu différent de celui en bombe hydrothermale, le furfural étant enlevé au fur et à mesure, les billes d'hydrochar n'ont pas le temps de se former.

Pour conclure un schéma de procédé a été proposé. Celui-ci regroupe les trois axes principaux de la thèse. Après HTC du hêtre, la solution contient de plus en plus d'éléments avec le temps et/ou l'ajout d'acide, ce qui pourrait permettre avec les bonnes conditions expérimentales d'éliminer les polluants du matériau (par exemple : le soufre) et de récupérer des éléments d'intérêt pour l'industrie des engrais. Cette solution avant d'être concentrée pourrait être aussi extraite afin d'obtenir des molécules comme le furfural ou l'acide lévulinique. D'un autre côté, l'hydrochar obtenu est lavé. Cet hydrochar possédant des caractéristiques plus favorables en terme d'énergie pour la gazéification est récupéré. Et la solution de lavage pourrait être extraite afin de faire précipiter certains éléments contenus dedans (métaux).

Les perspectives à court terme et à moyen terme qui découlent de cette thèse sont nombreuses et ne sont pas toutes issues des mêmes problématiques.

A court terme, plusieurs études restent encore à mener sur les différents aspects développés tout au long de ce travail.

- Les compositions élémentaires des hydrochars

Afin d'obtenir des hydrochars possédant des ratios atomiques O/C et H/C les plus adaptés à une utilisation en gazéification, il serait intéressant de réaliser un quadrillage des températures et pressions comme cela a déjà été commencé dans le Chapitre 5. Cependant, un matériau différent du PTFE est à utiliser.

- L'analyse de la composition chimique

La méthode de Klason s'avère être quelque peu faussée lorsque la carbonisation hydrothermale a eu lieu. L'analyse plus poussée des insolubles obtenus devrait être aussi étudiée par, par exemple, FT-IR, RMN ¹³C.

- L'analyse de la phase liquide

Les trois composés détectés par GC-MS après extraction à l'éther ne correspondent qu'à une très faible part du COT. L'optimisation de l'étape d'extraction est à réaliser (recherche d'un nouveau solvant d'extraction, colonne...).

- La carbonisation hydrothermale assistée par méthodes d'activation

Les micro-ondes et les fluides supercritiques ayant montré leur efficacité, l'utilisation des méthodes d'activation est à approfondir. D'autres méthodes sont à tester comme les ultrasons.

- Le schéma de procédés

Celui-ci est à tester. Les étapes de lavage et de récupération des minéraux que ce soit par concentration ou précipitation sont à optimiser.

Afin de comprendre les mécanismes de lixiviation des éléments se déroulant lors de la HTC, l'étude de conditions intermédiaires, c'est à dire entre 8h et 24h avec et sans ajout d'acide serait intéressante.

A moyen terme, trois perspectives peuvent être envisagées :

- La carbonisation hydrothermale a entraîné un changement très prononcé dans les compositions élémentaires, chimiques et minérales des biomasses. La question qui se pose alors est de savoir comment ces hydrochars se comportent en gazéification ? La lixiviation du potassium (élément jouant probablement un rôle primordial dans la gazéification) n'est-il pas préjudiciable ?

- Le hêtre est une biomasse relativement simple. Il est alors possible de se demander si la HTC des biomasses simples est pertinente ? Et si la HTC d'autres biomasses présentant des propriétés particulières par exemple une forte humidité (les microalgues) ou une teneur en inorganiques élevée ne serait pas plus judicieuse ?

La HTC des microalgues a été testée au cours de cette thèse. Leur utilisation est assez délicate : demande de volume très important et quantité de produit final très faible qui a entraîné de nombreuses difficultés pour les analyses qui n'ont donc pu être entièrement réalisées.

Concernant la teneur en inorganiques élevée, la question que l'on est en droit de se poser est de savoir si le schéma de procédés proposé pour une biomasse qui contient très peu d'inorganiques au départ peut-il être étendu à d'autres biomasses en contenant beaucoup et nous permettrait de les extraire ? Par exemple, les plantes utilisées en phytoremédiation des sols pourraient être testées : peuplier accumulateur de métaux tels que le cadmium, le zinc et le nickel (Université de Nancy) ou des plantes accumulatrices de minerai comme le nickel (INRA Nancy en partenariat avec l'Albanie), ou encore le manganèse avec les feuilles de tabac (Université de Cankiri, Turquie).

- Enfin en ce qui concerne le coût de la carbonisation hydrothermale, une évaluation technico-économique au travers d'une analyse de cycle de vie et d'un scale-up pourrait être

utile afin de juger techniquement et financièrement des qualités et des défauts que présente ce mode de prétraitement par rapport à la torréfaction ou la pyrolyse.

Bibliographie

- [1] Y. Bamberger and B. Rogeaux. Quelles solutions des industriels peuvent-ils apporter aux problèmes énergétiques? *Revue de l'Energie*, (575), janvier-février 2007.
- [2] REN21. Renewables 2013 global status report. Technical report, 2013.
- [3] M. Antonietti and M.-M. Titirici. Coal from carbohydrates : The "chimie douce" of carbon. *Comptes Rendus Chimie*, 13(1-2) :167–173, 2010.
- [4] C.J. Brinker. Hydrolysis and condensation of silicates - effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1-3) :31–50, 1988.
- [5] M. Sevilla and A.B. Fuertes. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47(9) :2281–2289, 2009.
- [6] P.T. Anastas and M.M. Kirchhoff. Origins, current status, and future challenges of green chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 35(9) :686–694, 2002.
- [7] Y. Hayashi. In water or in the presence of water? *Angewandte Chemie International Edition*, 118 :8281–8282, 2006.
- [8] S. Otto and J. Engberts. Diels-alder reactions in water. *Pure and Applied Chemistry*, 72(7) :1365–1372, 2000.
- [9] M.C. Pirrung and K.D. Sarma. Multicomponent reactions are accelerated in water. *Journal of the American Chemical Society*, 126(2) :444–445, 2003.
- [10] K. Kumaravel and G. Vasuki. Four-component catalyst-free reaction in water : Combinatorial library synthesis of novel 2-amino-4-(5-hydroxy-3-methyl-1h-pyrazol-4-yl)-4h-chromene-3-carbonitrile derivatives. *Green Chemistry*, 11(12) :1945–1947, 2009.
- [11] A.A. Galkin and V.V. Lunin. Water in sub- and supercritical states as a universal medium for chemical reactions. *Uspekhi Khimi*, 74(1) :24–40, 2005.
- [12] F. Bergius. Beiträge zur theorie der kohleentstehung. *Naturwissenschaften*, 1 :1–10, 1928.
- [13] T.M. McCollom and J.S. Seewald. Experimental constraints on the hydrothermal reactivity of organic acids and acid anions : I. formic acid and formate. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67(19) :3625–3644, 2003.

- [14] T.M. McCollom and J.S. Seewald. Experimental study of the hydrothermal reactivity of organic acids and acid anions : Ii. acetic acid, acetate, and valeric acid. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67(19) :3645–3664, 2003.
- [15] A.R. Katritzky, D.A. Nichols, M. Siskin, R. Murugan, and M. Balasubramanian. Reactions in high-temperature aqueous media. *Chemical Reviews*, 101(4) :837–892, 2001.
- [16] N.S. Kus. Organic reactions in subcritical and supercritical water. *Tetrahedron*, 68(4) :949–958, 2012.
- [17] L. Ott, M. Bicker, and H. Vogel. Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water : a new chemical process for acrolein production. *Green Chemistry*, 8(2) :214–220, 2006.
- [18] K. Chandler, C.L. Liotta, C.A. Eckert, and D. Schiraldi. Tuning alkylation reactions with temperature in near-critical water. *Aiche Journal*, 44(9) :2080–2087, 1998.
- [19] C.M. Comisar and P.E. Savage. Kinetics of crossed aldol condensations in high-temperature water. *Green Chemistry*, 6(4) :227–231, 2004.
- [20] M.B. Korzenski and J.W. Kolis. Diels-alder reactions using supercritical water as an aqueous solvent medium. *Tetrahedron Letters*, 38(32) :5611–5614, 1997.
- [21] B. Kayan, R. Ozen, A.M. Gizir, and N.S. Kus. Oxidation of toluenes to aromatic aldehydes with molecular oxygen in subcritical water. *Organic Preparations and Procedures International*, 37(1) :83–86, 2005.
- [22] C.S. Cundy and P.A. Cox. The hydrothermal synthesis of zeolites : History and development from the earliest days to the present time. *Chemical Reviews*, 103(3) :663–701, 2003.
- [23] C.S. Cundy and P.A. Cox. The hydrothermal synthesis of zeolites : Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82(1-2) :1–78, 2005.
- [24] M. Henry, J.P. Jolivet, and J. Livage. Aqueous chemistry of metal-cations - hydrolysis, condensation and complexation. *Structure and Bonding*, 77 :153–206, 1992.
- [25] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, and C.J. O'Connor. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews*, 104(9) :3893–3946, 2004.
- [26] A. Taguchi and F. Schuth. Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 77(1) :1–45, 2005.
- [27] A. Corma. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical Reviews*, 97(6) :2373–2419, 1997.

- [28] G. Ferey. Microporous solids : From organically templated inorganic skeletons to hybrid frameworks ... ecumenism in chemistry. *Chemistry of Materials*, 13(10) :3084–3098, 2001.
- [29] G. Ferey. Hybrid porous solids : past, present, future. *Chemical Society Reviews*, 37(1) :191–214, 2008.
- [30] M.M. Titirici, A. Thomas, S.H. Yu, J.O. Muller, and M. Antonietti. A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization. *Chemistry of Materials*, 19(17) :4205–4212, 2007.
- [31] A.R. Katritzky, R. Murugan, and M. Siskin. Aqueous high-temperature chemistry of carbocycles and heterocycles .8. aquathermolysis of para-substituted phenols in the presence and absence of sodium bisulfite. *Energy & Fuels*, 4(5) :531–538, 1990.
- [32] S. Avola, F. Goettmann, M. Antonietti, and W. Kunz. Organic reactivity of alcohols in superheated aqueous salt solutions : an overview. *New Journal of Chemistry*, 36(8) :1568–1573, 2012.
- [33] M.J. Antal, A. Brittain, C. Dealmeida, S. Ramayya, and J.C. Roy. Heterolysis and homolysis in supercritical water. *Acs Symposium Series*, 329 :77–86, 1987.
- [34] R. Busey and R. Mesmer. Thermodynamic quantities for ionization of water in sodium chloride matia to 300°C. *J. Chem. Eng. Data*, 23 :175–176, 1978.
- [35] D. Kopetzki and M. Antonietti. Transfer hydrogenation of levulinic acid under hydrothermal conditions catalyzed by sulfate as a temperature-switchable base. *Green Chemistry*, 12(4) :656–660, 2010.
- [36] B. Smutek, W. Kunz, and F. Goettmann. Hydrothermal alkylation of phenols with alcohols in diluted acids. *Comptes Rendus Chimie*, 15(1) :96–101, 2012.
- [37] P. Makowski, R. Rothe, A. Thomas, M. Niederberger, and F. Goettmann. Chlorine borrowing : an efficient method for an easier use of alcohols as alkylation agents. *Green Chemistry*, 11(1) :34–37, 2009.
- [38] J. Barbier. *Relation structure/réactivité en conversion hydrothermale des macromolécules de lignocellulose*. PhD thesis, 2010.
- [39] N. Sun, H. Rodriguez, M. Rahman, and R.D. Rogers. Where are ionic liquid strategies most suited in the pursuit of chemicals and energy from lignocellulosic biomass? *Chemical Communications*, 47(5) :1405–1421, 2011.
- [40] O. Bobleter. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. *Progress in Polymer Science*, 19(5) :797–841, 1994.
- [41] E. Sjostrom. *Wood chemistry : Fundamentals and Applications, Second Edition*. Academic Press, 1993.

- [42] A.W. Glazer and H. Nikaido. *Microbial Biotechnology : fundamentals of applied microbiology*. W.H. Freeman, 1995.
- [43] R.S. Miller. *Structure of Wood*. Wood Handbook. Forest Products Laboratory, USDA Forest Service, Madison, Wisconsin, 1999.
- [44] F. Bertaud, D. Craperi, G. Lenon, M. Curràs-Lino, R. Radman, T. Keshavarz, L. Nisula, B. Holmbom, A. Isam Nazer, R. Briandet, and M. Ahotupa. Multi-purpose applications of bio-active extractives from knots and barks : assessment of innovative exploitation of industrial wood pulping by-products, 2006.
- [45] C. Dupont, S. Rouge, A. Berthelot, D.D.S. Perez, A. Graffin, F. Labalette, C. Laboubee, J.-C. Mithouard, and S. Pitocchi. Bioenergy ii : Suitability of wood chips and various biomass types for use in plant of btl production by gasification. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8, 2010.
- [46] I. Obernberger, F. Biedermann, W. Widmann, and R. Riedl. Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. *Biomass & Bioenergy*, 12(3) :211–224, 1997.
- [47] D.J. Mead. Forests for energy and the role of planted trees. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 24(5-6) :407–421, 2005.
- [48] A. Damien. *La biomasse énergie : Définitions, ressources et modes de transformation*. Dunod, Paris, 2013.
- [49] F. Bergius. Production of hydrogen from water and coal from cellulose at high temperatures and pressures. *J. S. C. I.*, 32(9) :462, 1913.
- [50] E. Berl and A. Schimdt. Über das verhalten der cellulose bei der druckerhitzung mit wasser. *Liebigs Ann Chem*, 461 :192–220, 1928.
- [51] E. Berl and A. Schimdt. Die inkohlung von cellulose und lignin in neutralem medium. *Liebigs Ann Chem.*, 493(1) :97, 1932.
- [52] D. Kreulen and F. Kreulen van Selms. Thermische zersetzung van lignin and humin bei relativ niedrigen temperaturen. *Brennstoff Chemie*, 38 :49–54, 1957.
- [53] J.P. Schuhmacher, F.J. Huntjens, and D.W. Vankrevelen. Chemical structure and properties of coal .26. studies on artificial coalification. *Fuel*, 39(3) :223–234, 1960.
- [54] A. Funke and F. Ziegler. Hydrothermal carbonization of biomass : A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr*, 4(2) :160–177, 2010.
- [55] M.-M. Titirici, A. Thomas, and M. Antonietti. Back in the black : hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the co2 problem? *New Journal of Chemistry*, 31(6) :787–789, 2007.

-
- [56] S.K. Hoekman, A. Broch, and C. Robbins. Hydrothermal carbonization (htc) of lignocellulosic biomass. *Energy & Fuels*, 25(4) :1802–1810, 2011.
- [57] Y. Sugimoto, Y. Miki, and K. Hayamizu. Characterization of thermally decomposed cellulose and red pine at 200°C in water. *J Fuel Soc Jpn*, 75 :829–838, 1996.
- [58] Y. Sugimoto and T. Miki. Chemical structure of artificial coals obtained from cellulose, wood and peat. In Klein J Ziegler A, van Heek KH and Wanzl W, editors, *9th International Conference on Coal Science ICCS '97*, volume 1, pages 187–190. DGMK.
- [59] E. Leibnitz, H.G. Konnecke, and M. Schroter. Zur kenntnis der druckinkohlung von braunkohlen in gegenwart von wasser .4. *Journal Fur Praktische Chemie*, 6(1) :18–24, 1958.
- [60] M.T. Reza, J.G. Lynam, M.H. Uddin, and C.J. Coronella. Hydrothermal carbonization : Fate of inorganics. *Biomass & Bioenergy*, 49 :86–94, 2013.
- [61] K. Mochidzuki, N. Sato, and A. Sakoda. Production and characterization of carbonaceous adsorbents from biomass wastes by aqueous phase carbonization. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 11 :669–673, 2005.
- [62] C. Bergins. Kinetics and mechanism during mechanical/thermal dewatering of lignite. *Fuel*, 82(4) :355–364, 2003.
- [63] A.A. Peterson, F. Vogel, R.P. Lachance, M. Froeling, Jr. Antal, M.J., and J.W. Tester. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media : A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy & Environmental Science*, 1(1) :32–65, 2008.
- [64] J. Stemann, A. Putschew, and F. Ziegler. Hydrothermal carbonization : Process water characterization and effects of water recirculation. *Bioresource Technology*, 143 :139–146, 2013.
- [65] I. Oliveira, D. Bloehse, and H.-G. Ramke. Hydrothermal carbonization of agricultural residues. *Bioresource Technology*, 142 :138–146, 2013.
- [66] M.D. Lewan. Experiments on the role of water in petroleum formation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 61(17) :3691–3723, 1997.
- [67] M.J. Kotarba and M.D. Lewan. Characterizing thermogenic coalbed gas from polish coals of different ranks by hydrous pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 35(5) :615–646, 2004.
- [68] Q. Wang, H. Li, L.Q. Chen, and X.J. Huang. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. *Carbon*, 39(14) :2211–2214, 2001.
- [69] X.M. Sun and Y.D. Li. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles. *Angewandte Chemie-International Edition*, 43(5) :597–601, 2004.

- [70] X.L. Li, T.J. Lou, X.M. Sun, and Y.D. Li. Highly sensitive WO_3 hollow-sphere gas sensors. *Inorganic Chemistry*, 43(17) :5442–5449, 2004.
- [71] M. Zheng, J. Cao, X. Chang, J. Wang, J. Liu, and X. Ma. Preparation of oxide hollow spheres by colloidal carbon spheres. *Materials Letters*, 60(24) :2991–2993, 2006.
- [72] M.-M. Titirici, M. Antonietti, and A. Thomas. A generalized synthesis of metal oxide hollow spheres using a hydrothermal approach. *Chemistry of Materials*, 18(16) :3808–3812, 2006.
- [73] X.M. Sun, J.F. Liu, and Y.D. Li. Use of carbonaceous polysaccharide microspheres as templates for fabricating metal oxide hollow spheres. *Chemistry-a European Journal*, 12(7) :2039–2047, 2006.
- [74] C. Wang, X. Chu, and M. Wu. Highly sensitive gas sensors based on hollow SnO_2 spheres prepared by carbon sphere template method. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 120(2) :508–513, 2007.
- [75] M. Sevilla, G. Lota, and A.B. Fuertes. Saccharide-based graphitic carbon nanocoils as supports for PtRu nanoparticles for methanol electrooxidation. *Journal of Power Sources*, 171(2) :546–551, 2007.
- [76] M. Sevilla and A.B. Fuertes. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. *Chemistry-a European Journal*, 15(16) :4195–4203, 2009.
- [77] M.-M. Titirici, M. Antonietti, and N. Baccile. Hydrothermal carbon from biomass : a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses. *Green Chemistry*, 10(11) :1204–1212, 2008.
- [78] M. Li, W. Li, and S. Liu. Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheres from glucose. *Carbohydrate Research*, 346(8) :999–1004, 2011.
- [79] M. Li, W. Li, and S. Liu. Control of the morphology and chemical properties of carbon spheres prepared from glucose by a hydrothermal method. *Journal of Materials Research*, 27(8), 2012.
- [80] A.J. Romero-Anaya, M. Ouzzine, M.A. Lillo-Rodenas, and A. Linares-Solano. Spherical carbons : Synthesis, characterization and activation processes. *Carbon*, 68 :296–307, 2014.
- [81] L. Qiao, J. Chen, Y. Ying, J.-w. Zheng, and L. Jiang. Influence of NH_4^+ on the preparation of carbonaceous spheres by a hydrothermal process. *Journal of Materials Science*, 48(9) :3341–3346, 2013.
- [82] O. Bobleter, R. Niesner, and M. Rohr. Hydrothermal degradation of cellulosic matter to sugars and their fermentative conversion to protein. *Journal of Applied Polymer Science*, 20(8) :2083–2093, 1976.

- [83] G. Bonn, R. Concin, and O. Bobleter. Hydrothermolysis - a new process for the utilization of biomass. *Wood Science and Technology*, 17(3) :195–202, 1983.
- [84] S. Karagoz, T. Bhaskar, A. Muto, and Y. Sakata. Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment. *Fuel*, 84(7-8) :875–884, 2005.
- [85] G.W. Huber, S. Iborra, and A. Corma. Synthesis of transportation fuels from biomass : Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, 106(9) :4044–4098, 2006.
- [86] T. Sakaki, M. Shibata, T. Miki, H. Hirose, and N. Hayashi. Reaction model of cellulose decomposition in near-critical water and fermentation of products. *Bioresource Technology*, 58(2) :197–202, 1996.
- [87] A. Demirbas. Progress and recent trends in biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33(1) :1–18, 2007.
- [88] S.E. Olson. Conversion of lignocellulosic material to chemicals and fuels. Technical report, U.S. Department of Energy, 2011.
- [89] C. Falco, N. Baccile, and M.-M. Titirici. Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. *Green Chemistry*, 13(11) :3273–3281, 2011.
- [90] U.T. Shaka S. Chemical conversion of various celluloses to glucose and its derivatives in supercritical water. *Cellulose*, 6(3) :177, 1999.
- [91] L. Lomba, B. Giner, I. Bandres, C. Lafuente, and M. Rosa Pino. Physicochemical properties of green solvents derived from biomass. *Green Chemistry*, 13(8) :2062–2070, 2011.
- [92] N. Villandier and A. Corma. One pot catalytic conversion of cellulose into biodegradable surfactants. *Chemical Communications*, 46(24) :4408–4410, 2010.
- [93] R.A. Sheldon. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass : state of the art. *Green Chemistry*, 16(3) :950–963, 2014.
- [94] B.P. Lavarack, G.J. Griffin, and D. Rodman. The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products. *Biomass & Bioenergy*, 23(5) :367–380, 2002.
- [95] H. Wang, M. Tucker, and Y. Ji. Recent development in chemical depolymerization of lignin : A review. *Journal of Applied Chemistry*, 2013 :9, 2013.
- [96] H. Zhu, D. Areskog, M. Helander, and G. Henriksson. Investigation on enzymatic oxidative polymerization of technical soda lignin. *Current Organic Chemistry*, 16(16) :1850–1854, 2012.
- [97] S. Gouveia, C. Fernández-Costas, M.A. Sanromán, and D. Moldes. Polymerisation of kraft lignin from black liquors by laccase from *myceliophthora thermophila* : Effect of

- operational conditions and black liquor origin. *Bioresource Technology*, 131(0) :288–294, 2013.
- [98] T.J. Wells, A.J. Kosa M Fau Ragauskas, and R. AJ. Polymerization of kraft lignin via ultrasonication for high-molecular-weight applications. *Ultrason Sonochem*, 20(6) :1463–9, 2013.
- [99] E. Dinjus, A. Kruse, and N. Troeger. Hydrothermal carbonization-1. influence of lignin in lignocelluloses. *Chemical Engineering & Technology*, 34(12) :2037–2043, 2011.
- [100] H. Pinkowska, P. Wolak, and A. Zlocinska. Hydrothermal decomposition of alkali lignin in sub- and supercritical water. *Chemical Engineering Journal*, 187 :410–414, 2012.
- [101] T. vom Stein, P.M. Grande, H. Kayser, F. Sibilla, W. Leitner, and P.D. de Maria. From biomass to feedstock : one-step fractionation of lignocellulose components by the selective organic acid-catalyzed depolymerization of hemicellulose in a biphasic system. *Green Chemistry*, 13(7) :1772–1777, 2011.
- [102] M. Sevilla, J. Antonio Macia-Agullo, and A.B. Fuertes. Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of co₂ : Chemical and structural properties of the carbonized products. *Biomass & Bioenergy*, 35(7) :3152–3159, 2011.
- [103] Y. Sasaki, T. Endo, N. Tanaka, and H. Inoue. Pretreatment of lignocellulosic biomass associated with the autoxidation of ethanol to acetal. *Green Chemistry*, 11(1) :27–30, 2009.
- [104] Z. Liu, A. Quek, S.K. Hoekman, and R. Balasubramanian. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel*, 103 :943–949, 2013.
- [105] R. Hashaikeh, Z. Fang, I.S. Butler, J. Hawari, and J.A. Kozinski. Hydrothermal dissolution of willow in hot compressed water as a model for biomass conversion. *Fuel*, 86(10-11) :1614–1622, 2007.
- [106] L.P. Xiao, Z.J. Shi, F. Xu, and R.C. Sun. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 118 :619–623, 2012.
- [107] B.M. Wood, L.R. Jader, F.J. Schendel, N.J. Hahn, K.J. Valentas, P.J. McNamara, P.M. Novak, and S.M. Heilmann. Industrial symbiosis : Corn ethanol fermentation, hydrothermal carbonization, and anaerobic digestion. *Biotechnology and Bioengineering*, 110(10) :2624–2632, 2013.
- [108] T. Rogalinski, T. Ingram, and G. Brunner. Hydrolysis of lignocellulosic biomass in water under elevated temperatures and pressures. *Journal of Supercritical Fluids*, 47(1) :54–63, 2008.
- [109] X.J. Cui, M. Antonietti, and S.H. Yu. Structural effects of iron oxide nanoparticles and iron ions on the hydrothermal carbonization of starch and rice carbohydrates. *Small*, 2(6) :756–759, 2006.

-
- [110] B. Hu, S.-H. Yu, K. Wang, L. Liu, and X.-W. Xu. Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass : an effective chemical process. *Dalton Transactions*, (40) :5414–5423, 2008.
- [111] G.B. Barin, I.d.F. Gimenez, L.P. da Costa, A.G. Souza Filho, and L.S. Barreto. Hollow carbon nanostructures obtained from hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Journal of Materials Science*, 49(2) :665–672, 2014.
- [112] K. Aydinçak, T. Yumak, A. Sinag, and B. Esen. Synthesis and characterization of carbonaceous materials from saccharides (glucose and lactose) and two waste biomasses by hydrothermal carbonization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(26) :9145–9152, 2012.
- [113] J. Poerschmann, I. Baskyr, B. Weiner, R. Koehler, H. Wedwitschka, and F.D. Kopinke. Hydrothermal carbonization of olive mill wastewater. *Bioresource Technology*, 133 :581–588, 2013.
- [114] J. Poerschmann, B. Weiner, and I. Baskyr. Organic compounds in olive mill wastewater and in solutions resulting from hydrothermal carbonization of the wastewater. *Chemosphere*, 92(11) :1472–1482, 2013.
- [115] L. Li, R. Diederick, J.R.V. Flora, and N.D. Berge. Hydrothermal carbonization of food waste and associated packaging materials for energy source generation. *Waste Management*, 33(11) :2478–2492, 2013.
- [116] L. Li, J.R.V. Flora, and N.D. Berge. Conversion of food waste to valuable energy sources via hydrothermal carbonization. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 245, 2013.
- [117] S.M. Heilmann, L.R. Jader, L.A. Harned, M.J. Sadowsky, F.J. Schendel, P.A. Lefebvre, M.G. von Keitz, and K.J. Valentas. Hydrothermal carbonization of microalgae ii. fatty acid, char, and algal nutrient products. *Applied Energy*, 88(10) :3286–3290, 2011.
- [118] E. Kativu, D. Hildebrandt, T. Matambo, and D. Glasser. Effects of co2 on south african fresh water microalgae growth. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 31(1) :24–28, 2012.
- [119] B.S.M. Sturm, E. Peltier, V. Smith, and F. deNoyelles. Controls of microalgal biomass and lipid production in municipal wastewater-fed bioreactors. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 31(1) :10–16, 2012.
- [120] A. Broch, U. Jena, S.K. Hoekman, and J. Langford. Analysis of solid and aqueous phase products from hydrothermal carbonization of whole and lipid-extracted algae. *Energies*, 7(1) :62–79, 2014.
- [121] Y. Chisti. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, 25(3) :294–306, 2007.

- [122] J. Sheehan, T. Dunnahay, J. Benemann, and P.A. Roessler. A look back at the u.s. department of energy's aquatic species program-biodiesel from algae. Technical report, NREL (TP-580-24190) , Technical review, 1998.
- [123] O. Pulz and W. Gross. Valuable products from biotechnology of microalgae. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 65(6) :635–648, 2004.
- [124] M.A. Brzezinski. The si-c-n ratio of marine diatoms - interspecific variability and the effect of some environmental variables. *Journal of Phycology*, 21(3) :347–357, 1985.
- [125] R.J. White, M. Antonietti, and M.-M. Titirici. Naturally inspired nitrogen doped porous carbon. *Journal of Materials Chemistry*, 19(45) :8645–8650, 2009.
- [126] N. Brun, L. Edembe, S. Gounel, N. Mano, and M.M. Titirici. Emulsion-templated macroporous carbons synthesized by hydrothermal carbonization and their application for the enzymatic oxidation of glucose. *Chemsuschem*, 6(4) :701–710, 2013.
- [127] L.-F. Chen, H.-W. Lang, Y. Lu, C.-H. Cui, and S.-H. Yu. Synthesis of an attapulgite clay@carbon nanocomposite adsorbent by a hydrothermal carbonization process and their application in the removal of toxic metal ions from water. *Langmuir*, 27(14) :8998–9004, 2011.
- [128] E. Unur. Functional nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass for environmental purification. *Microporous and Mesoporous Materials*, 168 :92–101, 2013.
- [129] J.P. Paraknowitsch, A. Thomas, and M. Antonietti. Carbon colloids prepared by hydrothermal carbonization as efficient fuel for indirect carbon fuel cells. *Chemistry of Materials*, 21(7) :1170–+, 2009.
- [130] W. Zhen-Bo, L. Cun-Zhi, G. Da-Ming, and Y. Ge-Ping. Carbon riveted ptRu/c catalyst from glucose in-situ carbonization through hydrothermal method for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 238 :283–9, 2013.
- [131] X.M. Sun and Y.D. Li. Ga₂O₃ and GaN semiconductor hollow spheres. *Angewandte Chemie-International Edition*, 43(29) :3827–3831, 2004.
- [132] R.J. White, V. Budarin, R. Luque, J.H. Clark, and D.J. Macquarrie. Tuneable porous carbonaceous materials from renewable resources. *Chemical Society Reviews*, 38(12) :3401–3418, 2009.
- [133] R. Demir-Cakan, P. Makowski, M. Antonietti, F. Goettmann, and M.M. Titirici. Hydrothermal synthesis of imidazole functionalized carbon spheres and their application in catalysis. *Catalysis Today*, 150(1-2) :115–118, 2010.
- [134] P. Makowski, R.D. Cakan, M. Antonietti, F. Goettmann, and M.M. Titirici. Selective partial hydrogenation of hydroxy aromatic derivatives with palladium nanoparticles supported on hydrophilic carbon. *Chemical Communications*, (8) :999–1001, 2008.

-
- [135] J. Matos, M. Rosales, R. Demir-Cakan, and M.M. Titirici. Methane conversion on pt-ru nanoparticles alloy supported on hydrothermal carbon. *Applied Catalysis a-General*, 386(1-2) :140–146, 2010.
- [136] H. Kaper, A. Grandjean, C. Weidenthaler, F. Schueth, and F. Goettmann. Surface diels-alder reactions as an effective method to synthesize functional carbon materials. *Chemistry-a European Journal*, 18(13) :4099–4106, 2012.
- [137] P. Regmi, J.L.G. Moscoso, S. Kumar, X. Cao, J. Mao, and G. Schafran. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *Journal of Environmental Management*, 109 :61–69, 2012.
- [138] D. Mohan, A. Sarswat, Y.S. Ok, and C.U. Pittman Jr. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – a critical review. *Bioresource Technology*, (0), 2014.
- [139] M.C. Rillig, M. Wagner, M. Salem, P.M. Antunes, C. George, H.G. Ramke, M.M. Titirici, and M. Antonietti. Material derived from hydrothermal carbonization : Effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza. *Applied Soil Ecology*, 45(3) :238–242, 2010.
- [140] F. Douard. Transformer les bio-déchets en bio-charbon, la carbonisation hydrothermale, 2010.
- [141] C. Glasner, G. Deerberg, and H. Lyko. Hydrothermal carbonization : A review. *Chemie Ingenieur Technik*, 83(11) :1932–1943, 2011.
- [142] R. Zanzi, D. Tito Ferro, A. Torres, P. Beaton Soler, and E. Björnbom. Biomass torrefaction. Technical report, 2004.
- [143] A. Demirbas and G. Arin. An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources*, 24(5) :471–482, 2002.
- [144] B. IEA. Annual report 2006. Technical report, 2007.
- [145] G. Brunette. Les produits issus de la pyrolyse, 2011.
- [146] F. Gobeil. Pyrolyse et utilisation du biochar, 2012.
- [147] A. Dutta and M.A. Leon. Pros and cons of torrefaction of woody biomass, 2011.
- [148] M.J. Prins, K.J. Ptasinski, and F. Janssen. Torrefaction of wood - part 2. analysis of products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 77(1) :35–40, 2006.
- [149] M.J.C. van der Stelt, H. Gerhauser, J.H.A. Kiel, and K.J. Ptasinski. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels : A review. *Biomass & Bioenergy*, 35(9) :3748–3762, 2011.
- [150] N.D. Berge, K.S. Ro, J. Mao, J.R.V. Flora, M.A. Chappell, and S. Bae. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. *Environmental Science & Technology*, 45(13) :5696–5703, 2011.

- [151] K. Wiedner, C. Naisse, C. Rumpel, A. Pozzi, P. Wieczorek, and B. Glaser. Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization - what makes the difference, temperature or feedstock? *Organic Geochemistry*, 54 :91–100, 2013.
- [152] M.T. Reza. *Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass*. PhD thesis, 2011.
- [153] B. Erlach, B. Harder, and G. Tsatsaronis. Combined hydrothermal carbonization and gasification of biomass with carbon capture. *Energy*, 45(1) :329–338, 2012.
- [154] S.G. Wettstein, D.M. Alonso, E.I. Gürbüz, and J.A. Dumesic. A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1(3) :218–224, 2012.
- [155] V.K. Jopp. Biokohle über nacht. *Die Welt*, 26/10/2010.
- [156] J. Tranchant. Chromatographie en phase gazeuse. *Techniques de l'ingénieur Chromatographie et techniques séparatives*, (ref. article : p1485), 1996.
- [157] J.-M. Mermet, J. Frayret, and H. Paucot. Icp-oes : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique. *Techniques de l'ingénieur Spectrométries*, (ref. article : p2719), 2012.
- [158] X. Hou and B.T. Jones. *Encyclopedia of Analytical Chemistry : inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2008.
- [159] S. Jacob, D. Da Silva Perez, C. Dupont, J.M. Commandré, F. Broust, A. Carriau, and D. Sacco. Short rotation forestry feedstock : Influence of particle size segregation on biomass properties. *Fuel*, 111(0) :820–828, 2013.
- [160] M. Schwanninger and B. Hinterstoisser. Klason lignin : Modifications to improve the precision of the standardized determination. *Holzforschung*, 56(2) :161, 2002.
- [161] M.W. Davis. A rapid modified method for compositional carbohydrate analysis of lignocellulosics by high ph anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection (hpaec/pad). *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 18(2) :235–252, 1998.
- [162] J.M. Genco, N. Busayasakul, H.K. Medhora, and W. Robbins. Hemicellulose retention during kraft pulping. *Tappi J.*, 73 :223, 1990.
- [163] J. Ruste. Microscopie électronique à balayage principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse par imagerie*, (ref. article : p865), 2013.
- [164] M. Dalibart and L. Servant. Spectroscopie dans l'infrarouge. (ref. article : p2845), 2000.
- [165] C. Chachaty. Spectrométrie par résonance magnétique nucléaire. *Techniques de l'ingénieur Spectrométries*, (ref. article : p2880), 1984.
- [166] A. Corma, S. Iborra, and A. Vely. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical Reviews*, 107(6) :2411–2502, 2007.

- [167] N. Baccile, G. Laurent, F. Babonneau, F. Fayon, M.-M. Titirici, and M. Antonietti. Structural characterization of hydrothermal carbon spheres by advanced solid-state mas c-13 nmr investigations. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(22) :9644–9654, 2009.
- [168] S. Avola. *Salt effects in hydrothermal synthesis*. PhD thesis, 2012.
- [169] M. Guillot, D. Da Silva Perez, S. Pellet-Rostaing, and F. Goettmann. Procédé de préparation d'un matériau carbone aromatique par voie hydrothermale, 2013.
- [170] B. Smutek. *Organic reactions of alcohols under hydrothermal conditions*. PhD thesis, 2011.
- [171] G. von Wühlisch. Technical guidelines for genetic conservation and use - european beech. *EUFORGEN Technical Guidelines for Genetic Conservation and Use*, ISBN 13 : 978-92-9043-787-1, 2008.
- [172] C. Carrignon. Synthèse/extraction de lévulinate d'éthyle de la biomasse lignocellulosique et valorisation chimique de ce composé. Technical report, DRT au sein du CEA, 2010.
- [173] N. Jendoubi. *Mécanismes de transfert des inorganiques dans les procédés de pyrolyse rapide de la biomasse. Impacts de la variabilité des ressources lignocellulosiques sur la qualité des bio-huiles*. PhD thesis, 2011.
- [174] T. Zhang, R. Kumar, and C.E. Wyman. Enhanced yields of furfural and other products by simultaneous solvent extraction during thermochemical treatment of cellulosic biomass. *Rsc Advances*, 3(25) :9809–9819, 2013.
- [175] R. Becker, U. Dorgerloh, E. Paulke, J. Mumme, and I. Nehls. Hydrothermal carbonization of biomass : Major organic components of the aqueous phase. *Chemical Engineering & Technology*, 37(3) :511–518, 2014.
- [176] A. Mandalika and T. Runge. Enabling integrated biorefineries through high-yield conversion of fractionated pentosans into furfural. *Green Chemistry*, 14(11) :3175–3184, 2012.
- [177] Y. Benoît. *Le guide des essences de bois*. Eyrolles, 2008.
- [178] Maria Moller and Uwe Schroder. Hydrothermal production of furfural from xylose and xylan as model compounds for hemicelluloses. *RSC Adv.*, 3 :22253–22260, 2013.
- [179] C. Jousot-Dubien, G. Didier, and H.-A. Turc. Procédé et dispositif pour l'oxydation en eau supercritique de matières, 2002.
- [180] C. Jousot-Dubien and H.-A. Turc. Procédé et dispositif pour l'oxydation en eau supercritique de matières. *Nuclear waste conditioning*, pages 23–26, 2009.

Annexes

ANNEXE A : PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX POUR LA HTC DES DIFFÉRENTES BIOMASSES

A.1. : Protocole expérimental pour la HTC du glucose

1g à 18g de glucose sont placés dans une bombe hydrothermale avec 30mL d'eau ou de solution alcaline de concentration comprise entre 0,25M à 2,0M ou de solution acide de concentration 0,5M.

La bombe de minéralisation est ensuite placée en étuve à des températures comprises entre 150°C et 220°C pendant un temps t compris entre 2h et 48h.

Après refroidissement à température ambiante, le système est ouvert. Par filtration Büchner, la phase liquide est séparée de la phase solide. L'hydrochar est ensuite rincé avec 40mL d'eau avant d'être séché à l'étuve à 80°C pendant 3 jours, pesé et replacé en étuve à 60°C afin d'éviter sa réhydratation.

Une partie de la phase liquide (150µL) est analysée en COT et 10 autres millilitres sont extraits par de l'éther et analysés en GC-MS.

Le solide est quant à lui analysé en analyses élémentaires (carbone, oxygène, hydrogène), FT-IR, RMN ¹³C, adsorption/désorption d'azote, et MEB. Une fois ces analyses réalisées, le taux de cendres est effectué.

A.2. : Protocole expérimental pour la HTC de la cellulose

3g de cellulose sont placés dans une bombe hydrothermale avec 30mL d'eau ou de solution alcaline NaCl ou NaF de concentration 0,5M.

La bombe de minéralisation est ensuite placée en étuve à des températures de 180°C ou 220°C pendant un temps t compris entre 24h et 96h.

Après refroidissement à température ambiante, le système est ouvert. Par filtration Büchner, la phase liquide est séparée de la phase solide. L'hydrochar est ensuite rincé avec 40mL d'eau avant d'être séché à l'étuve à 80°C pendant 3 jours, pesé et replacé en étuve à 60°C afin d'éviter sa réhydratation.

Une partie de la phase liquide (150µL) est analysée en COT et 10 autres millilitres sont extraits par de l'éther et analysés en GC-MS.

Le solide est quant à lui analysé en analyses élémentaires (carbone, oxygène, hydrogène), FT-IR et MEB.

A.3. : Protocole expérimental pour la HTC du xylose

3g de xylose sont placés dans une bombe hydrothermale avec 30mL d'eau ou de solution alcaline NaCl ou NaF de concentration 0,5M.

La bombe de minéralisation est ensuite placée en étuve à 180°C pendant 24h.

Après refroidissement à température ambiante, le système est ouvert. Par filtration Büchner, la phase liquide est séparée de la phase solide. L'hydrochar est ensuite rincé avec 40mL d'eau avant d'être séché à l'étuve à 80°C pendant 3 jours, pesé et replacé en étuve à 60°C afin d'éviter sa réhydratation.

Une partie de la phase liquide (150µL) est analysée en COT et 10 autres millilitres sont extraits par de l'éther et analysés en GC-MS.

Le solide est quant à lui analysé en analyses élémentaires (carbone, oxygène, hydrogène) et MEB.

A.4. : Protocole expérimental pour la HTC du xylane

3g de xylane sont placés dans une bombe hydrothermale avec 30mL d'eau ou de solution alcaline NaCl ou NaF de concentration 0,5M.

La bombe de minéralisation est ensuite placée en étuve à 180°C pendant 24h.

Après refroidissement à température ambiante, le système est ouvert. Par filtration Büchner, la phase liquide est séparée de la phase solide. L'hydrochar est ensuite rincé avec 40mL d'eau avant d'être séché à l'étuve à 80°C pendant 3 jours, pesé et replacé en étuve à 60°C afin d'éviter sa réhydratation.

Une partie de la phase liquide (150µL) est analysée en COT et 10 autres millilitres sont extraits par de l'éther et analysés en GC-MS.

Le solide est quant à lui analysé en analyses élémentaires (carbone, oxygène, hydrogène) et MEB.

A.5. : Protocole expérimental pour la HTC de la lignine

3g de lignine sont placés dans une bombe hydrothermale avec 30mL d'eau ou de solution alcaline NaCl de concentration 0,5M ou acide HCl de concentration 1M ou basique NaOH de concentration 1M.

La bombe de minéralisation est ensuite placée en étuve à 180°C pendant 24h.

Après refroidissement à température ambiante, le système est ouvert. Par filtration Büchner, la phase liquide est séparée de la phase solide. L'hydrochar est ensuite rincé avec 40mL d'eau avant d'être séché à l'étuve à 80°C pendant 3 jours, pesé et remplacé en étuve à 60°C afin d'éviter sa réhydratation.

Une partie de la phase liquide (150µL) est analysée en COT et 10 autres millilitres sont extraits par de l'éther et analysés en GC-MS.

Le solide est quant à lui analysé en analyses élémentaires (carbone, oxygène, hydrogène).

A.6. : Protocole expérimental pour la HTC du hêtre

3g de hêtre sont placés dans une bombe hydrothermale avec un volume variant de 6mL à 30mL d'eau ou de solution alcaline NaCl ou NaF de concentration 0,5M ou de solution alcoolique de concentration 1M, ou de solution acide de concentration 0,5M ou 10%*m*.

La bombe de minéralisation est ensuite placée en étuve à des températures de 180°C ou 200°C pendant un temps *t* compris entre 2h et 96h.

Après refroidissement à température ambiante, le système est ouvert. Par filtration Büchner, la phase liquide est séparée de la phase solide. L'hydrochar est ensuite rincé avec 40mL d'eau avant d'être séché à l'étuve à 80°C pendant 3 jours, pesé et remplacé en étuve à 60°C afin d'éviter sa réhydratation.

Une partie de la phase liquide (150µL) est analysée en COT, 10 autres millilitres sont extraits par de l'éther et analysés en GC-MS et sur la dernière partie, le pH est mesuré et les analyses ICP-OES sont effectuées.

Le solide est quant à lui analysé en analyses élémentaires (carbone, oxygène, hydrogène), teneurs en sucres et MEB. Une fois ces analyses réalisées, le taux de cendres est effectué. Sur une expérience réalisée en grande quantité, l'énergie de broyage a aussi été mesurée.

A.7. : Protocole expérimental pour la HTC des autres biomasses

3g de biomasse réelle sont placés dans une bombe hydrothermale avec un volume de 30mL d'eau ou de solution d'acide formique de concentration 10%*m*.

La bombe de minéralisation est ensuite placée en étuve à 180°C pendant 8h dans le cas de l'eau et 24h dans celui de l'acide formique.

Après refroidissement à température ambiante, le système est ouvert. Par filtration Büchner, la phase liquide est séparée de la phase solide. L'hydrochar est ensuite rincé avec 40mL d'acide formique 1M pour celui à l'eau et 40mL d'eau pour celui à l'acide formique avant d'être séché à l'étuve à 80°C pendant 3 jours, pesé et remplacé en étuve à 60°C afin d'éviter sa réhydratation.

Une partie de la phase liquide (150 μ L) est analysée en COT et 10 autres millilitres sont extraits par de l'éther et analysés en GC-MS.

Le solide est quant à lui analysé en analyses élémentaires (carbone, oxygène, hydrogène), teneurs en sucres et MEB. Une fois ces analyses réalisées, le taux de cendres est effectué.

ANNEXE B : TESTS, RÉSULTATS ET IMAGES MEB SUR LES TROIS MOLÉCULES PRÉSENTES EN SOLUTION APRÈS HTC DU GLUCOSE

Les trois molécules présentes en solution après HTC du glucose ont été testées pendant 24h à 180°C à un ratio liquide/solide de 10 et une concentration en NaCl de 0,5M.

Le furfural et le 5-HMF seuls produisent du carbone hydrothermal tandis que l'acide lévulinique n'en produit pas. Le carbone hydrothermal du furfural a une teneur en carbone de 71,8% et celui du 5-HMF de 68,8% (pour comparaison le glucose après HTC dans NaCl a une teneur en carbone 66,4%). Leurs images MEB sont présentées en Figure 28. Les deux hydrochars ont une morphologie sphérique qui semble plus monodisperse dans le cas du furfural.

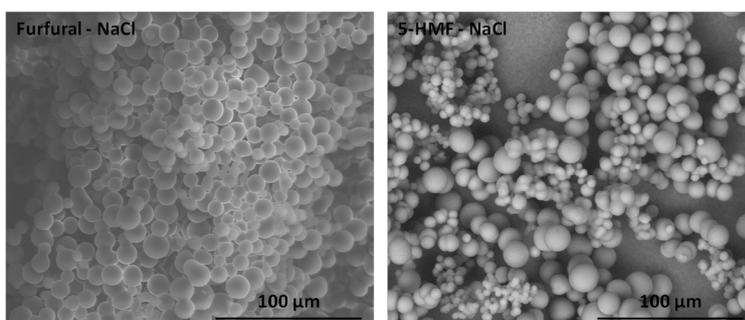


Figure 28: Images MEB des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du furfural (gauche) et du 5-HMF (droite) à 180°C après 24h et une concentration en NaCl de 0,5M.

En ce qui concerne les analyses sur les phases liquides, pour l'acide lévulinique, celui est resté en solution et ne s'est pas transformé. Pour le 5-HMF, celui-ci s'est transformé d'une part en hydrochar et de l'autre en acide lévulinique. Pour le furfural, une partie s'est transformée en hydrochar et l'autre est restée en solution.

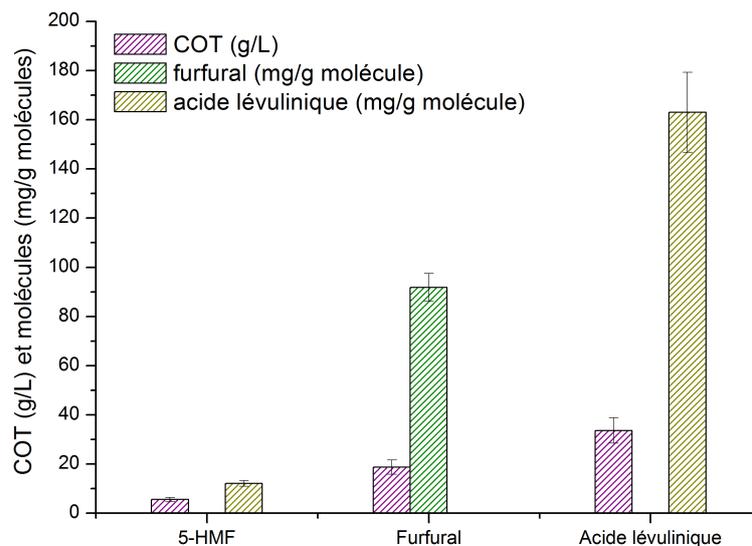


Figure 29: Carbone Organique Total et quantité de molécules en solution pour les carbones hydrothermaux obtenus par HTC du 5-HMF, du furfural et de l'acide lévulinique à 180°C après 24h et une concentration en NaCl de 0,5M.

ANNEXE C : IMAGES MEB DES HYDROCHARS : HCL, LiCl, CsCl, NAI ET NAOH

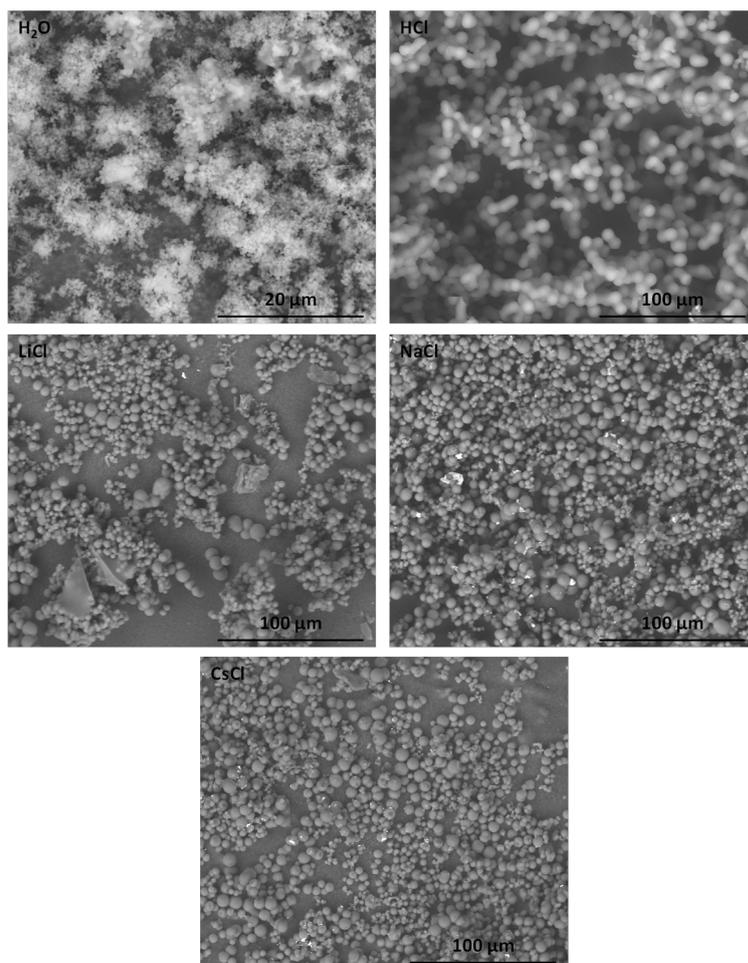


Figure 30: Images MEB des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du glucose à 180°C après 24h en fonction des cations.

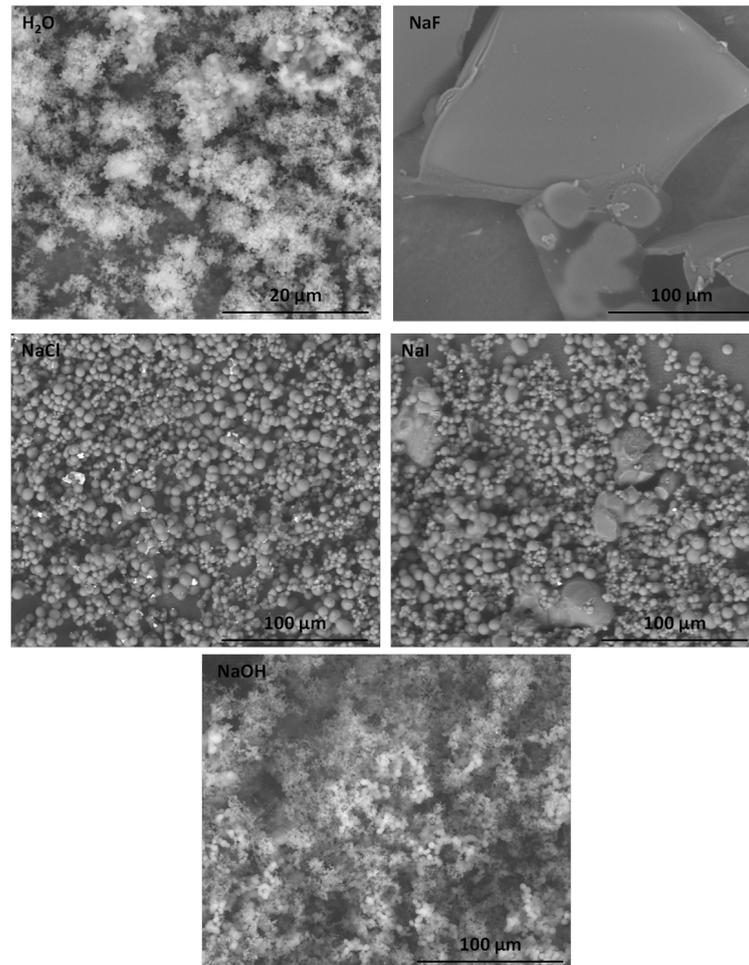


Figure 31: Images MEB des carbones hydrothermaux obtenus par HTC du glucose à 180°C après 24h en fonction des anions.

ANNEXE D : FT-IR DES CELLULOSES 48H ET 72H DANS L'EAU, NaCl ET NaF

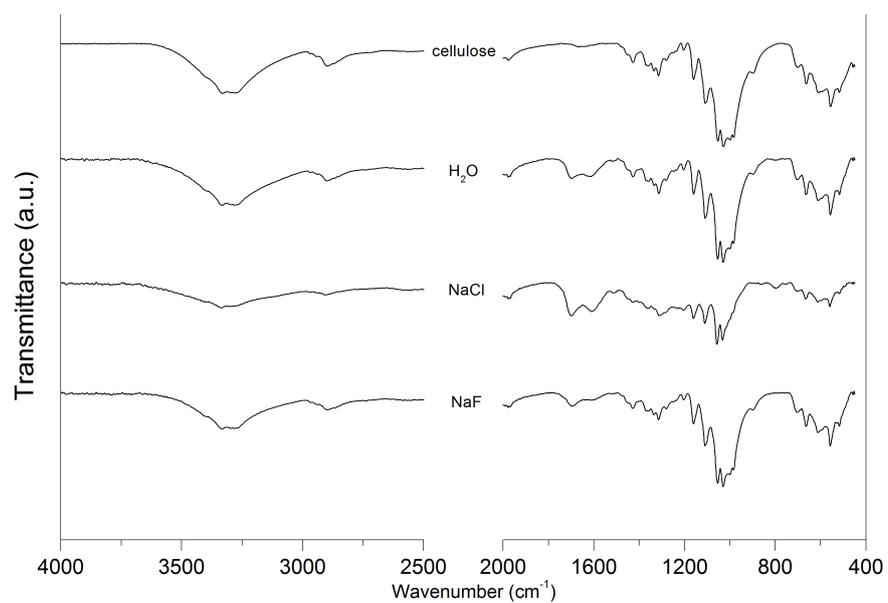


Figure 32: FT-IR de la cellulose et des carbones hydrothermaux obtenus par HTC de la cellulose à 180°C après 48h dans l'eau, NaCl(0,5M) et NaF(0,5M).

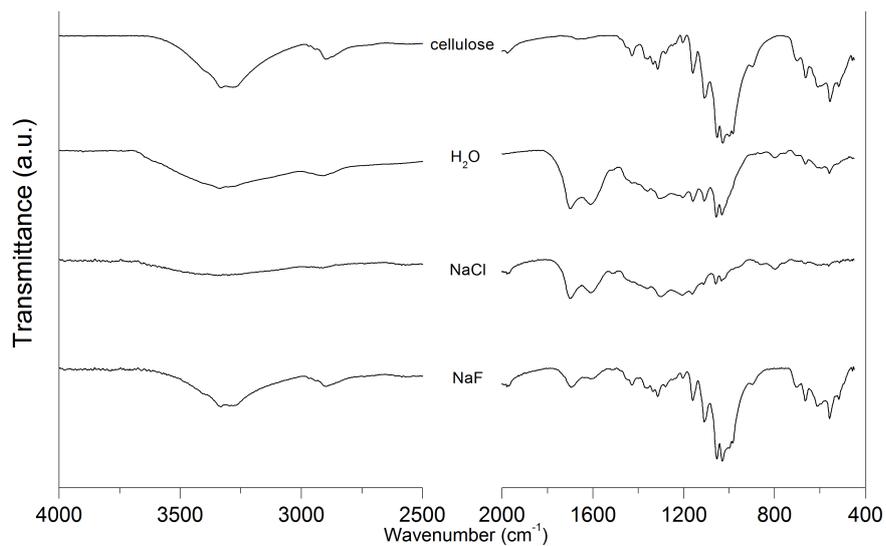


Figure 33: FT-IR de la cellulose et des carbones hydrothermaux obtenus par HTC de la cellulose à 180°C après 72h dans l'eau, NaCl(0,5M) et NaF(0,5M).

ANNEXE E : IMAGES MEB DES FEUILLUS

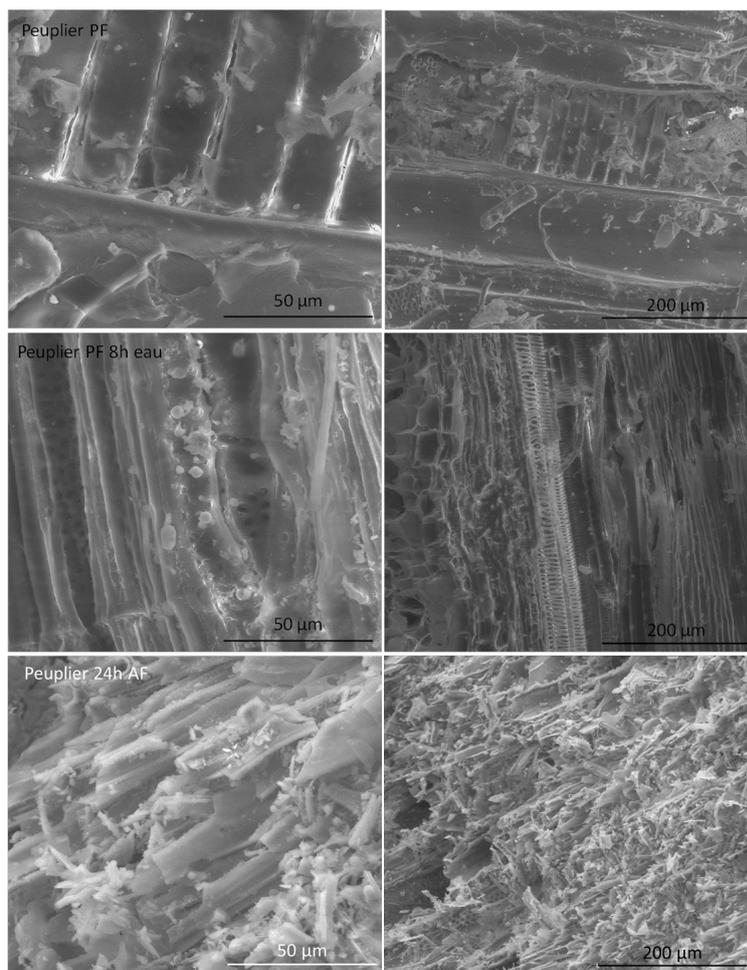


Figure 34: Images MEB du peuplier (haut) et des hydrochars obtenus à partir du peuplier pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.

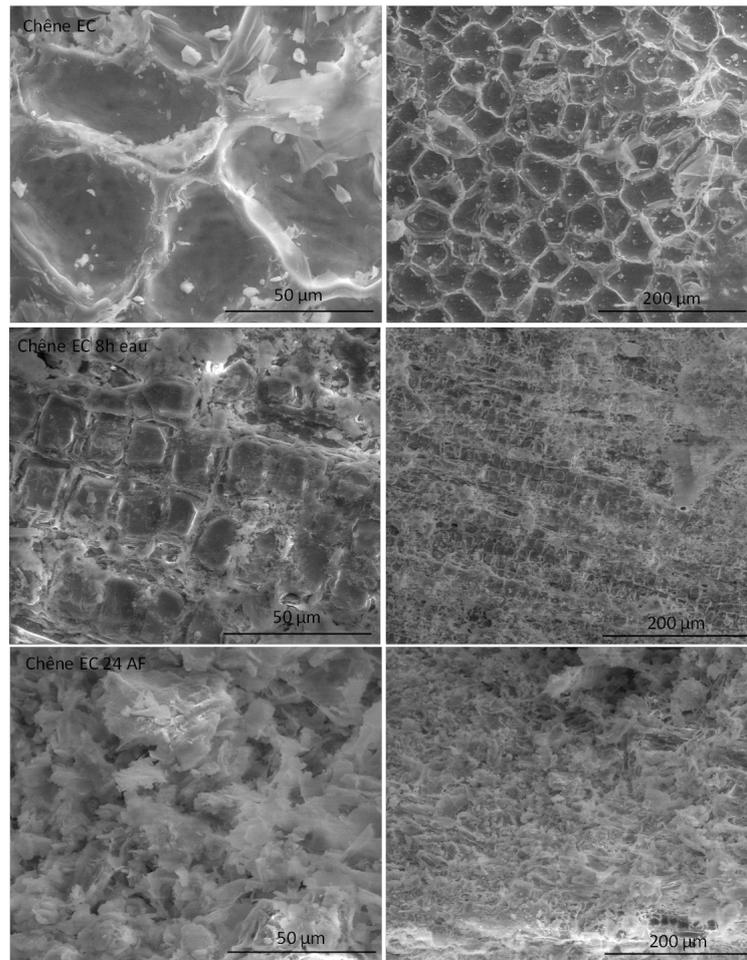


Figure 35: Images MEB du chêne (haut) et des hydrochars obtenus à partir du chêne pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.

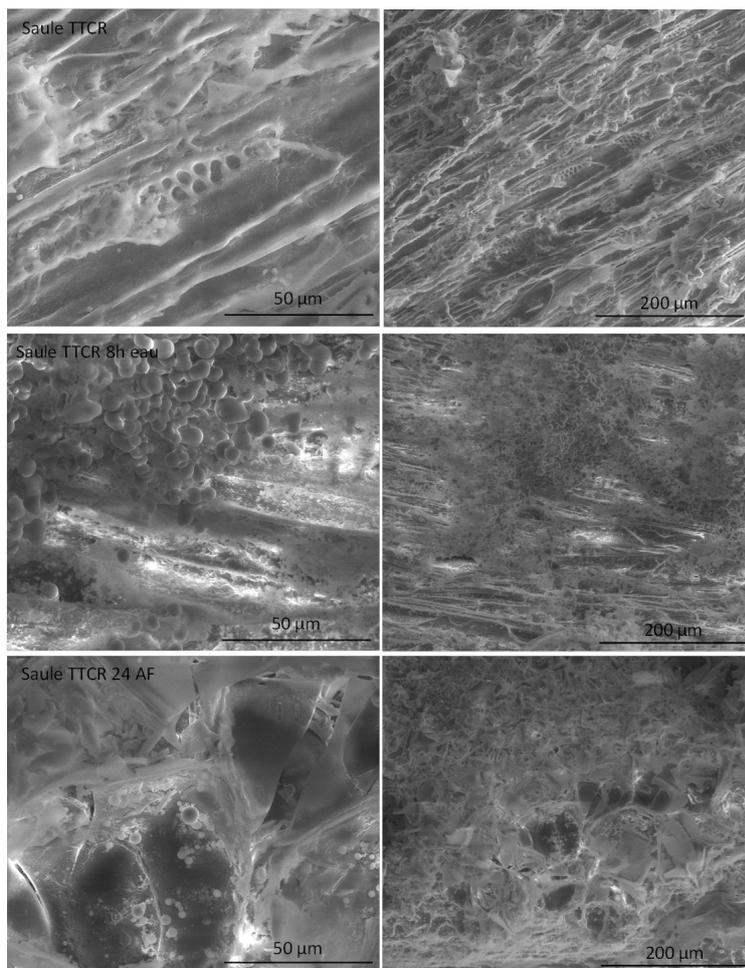


Figure 36: Images MEB du saule (haut) et des hydrochars obtenus à partir du saule pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.

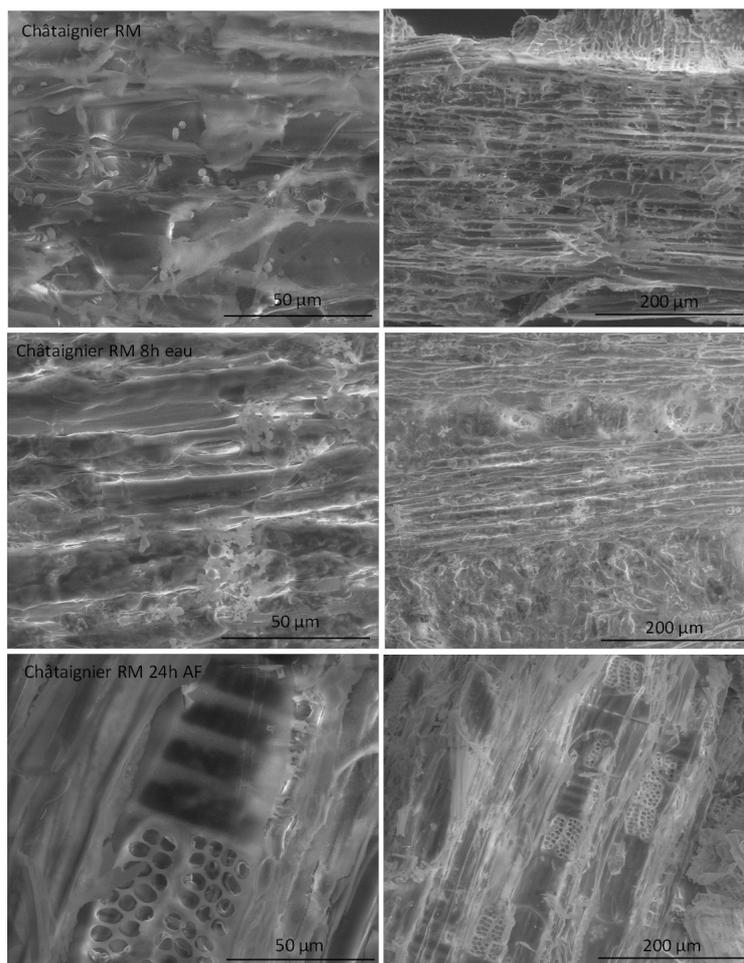


Figure 37: Images MEB du châtaignier (haut) et des hydrochars obtenus à partir du châtaignier pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.

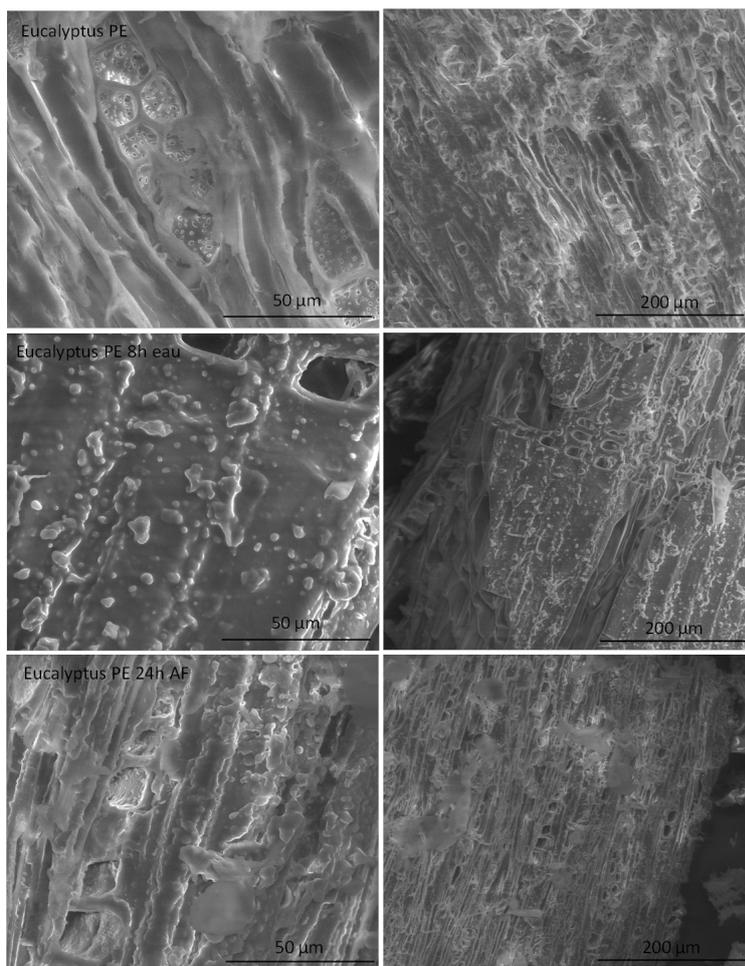


Figure 38: Images MEB de l'eucalyptus (haut) et des hydrochars obtenus à partir de l'eucalyptus pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.

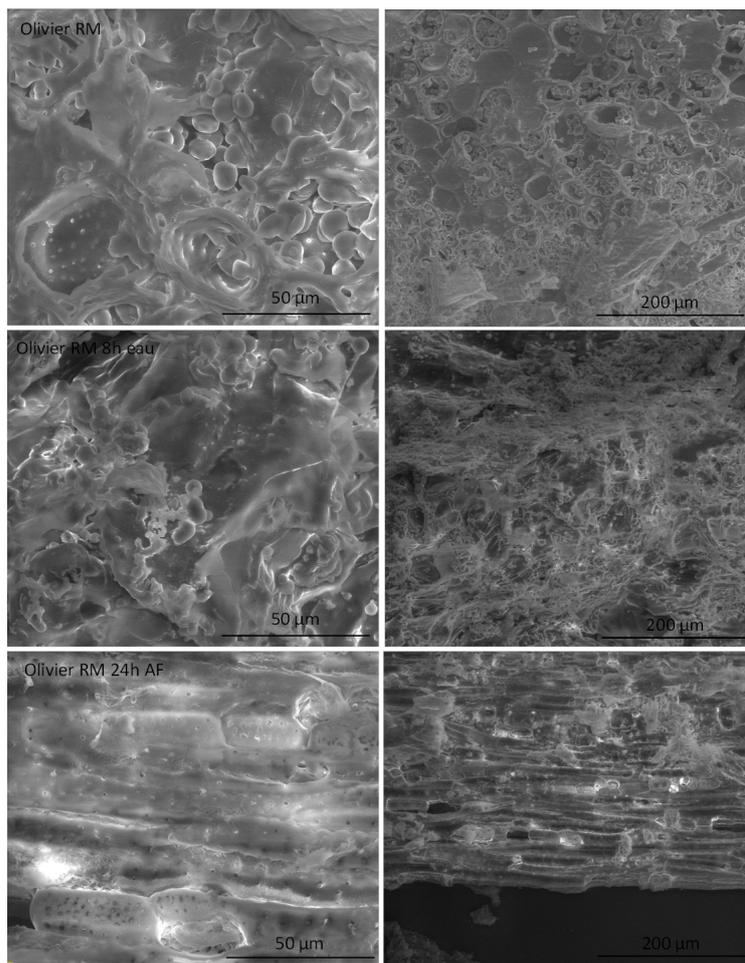


Figure 39: Images MEB de l'olivier (haut) et des hydrochars obtenus à partir de l'olivier pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.

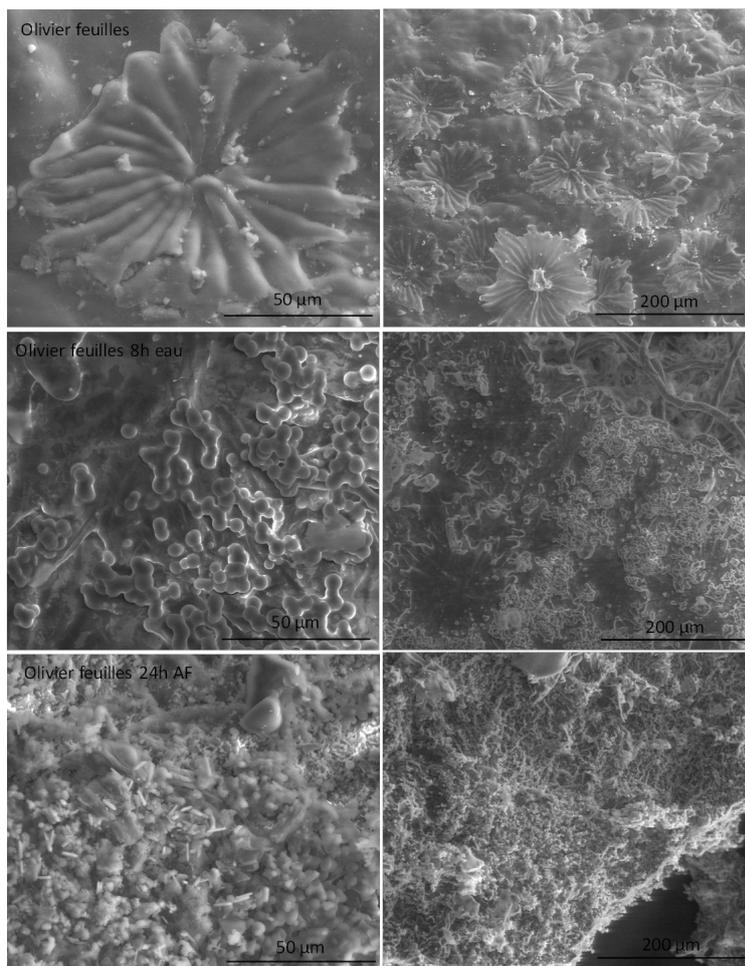


Figure 40: Images MEB de l'olivier feuilles (haut) et des hydrochars obtenus à partir des feuilles d'olivier pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.

ANNEXE F : IMAGES MEB DES RÉSINEUX

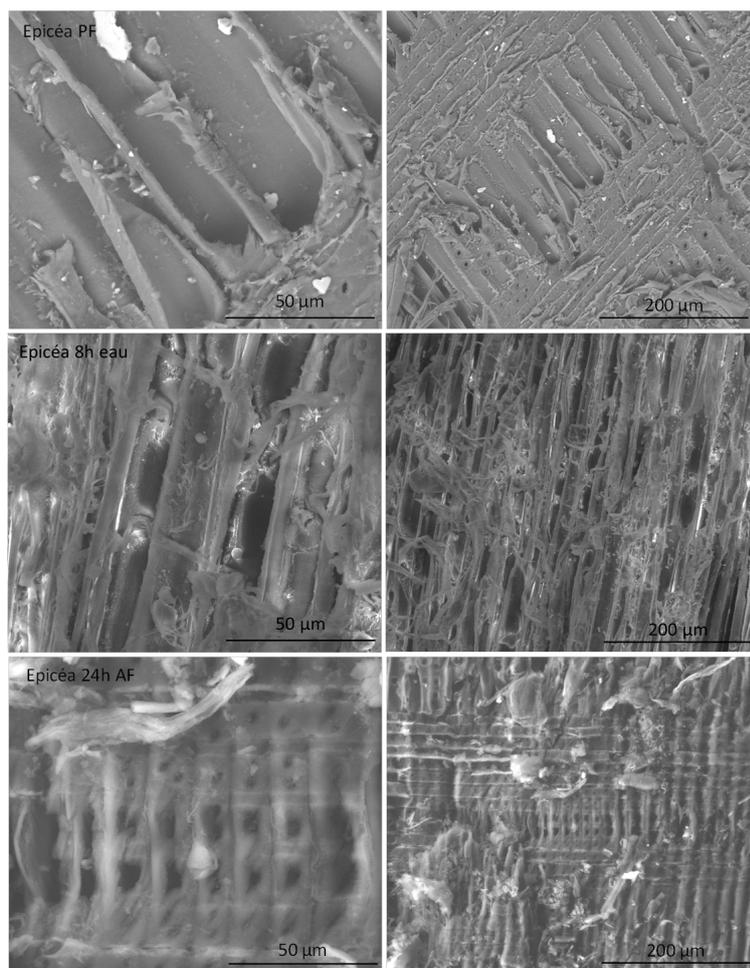


Figure 41: Images MEB de l'épicéa (haut) et des hydrochars obtenus à partir de l'épicéa pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.

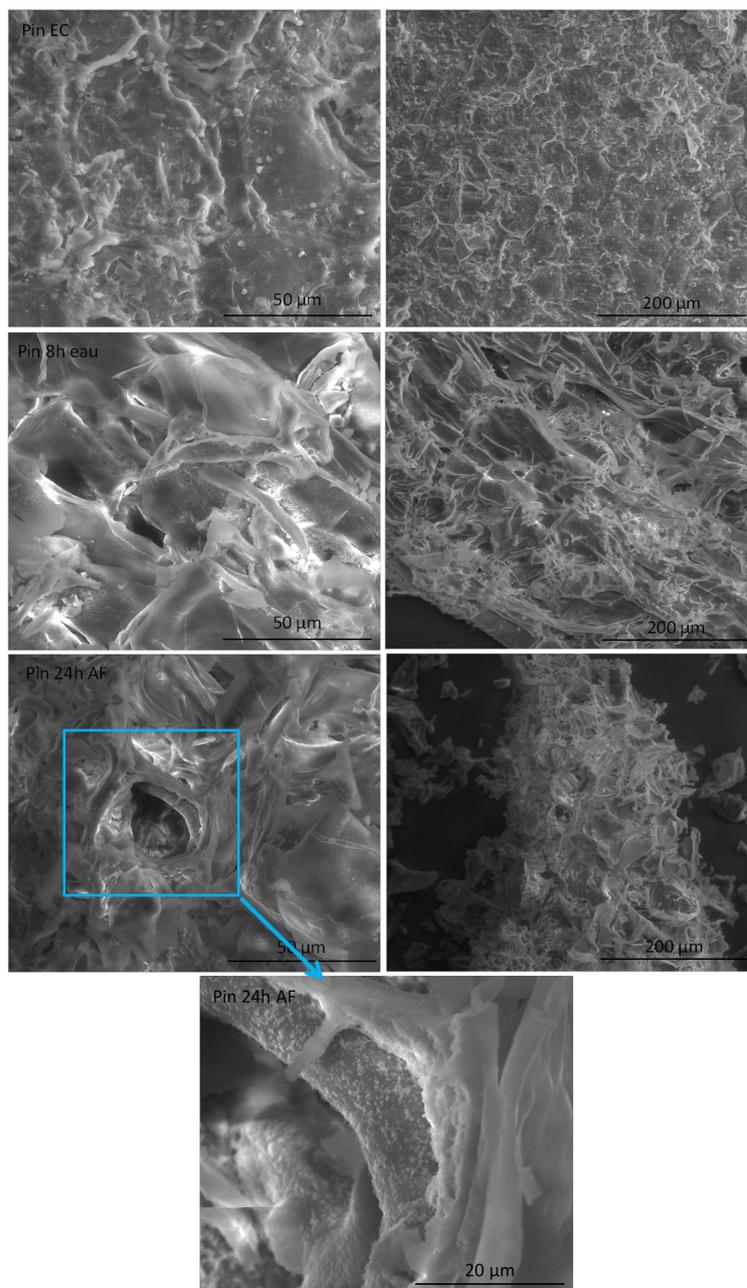


Figure 42: Images MEB du pin (haut) et des hydrochars obtenus à partir du pin pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.

ANNEXE G : IMAGES MEB DES PLANTES AGRICOLES

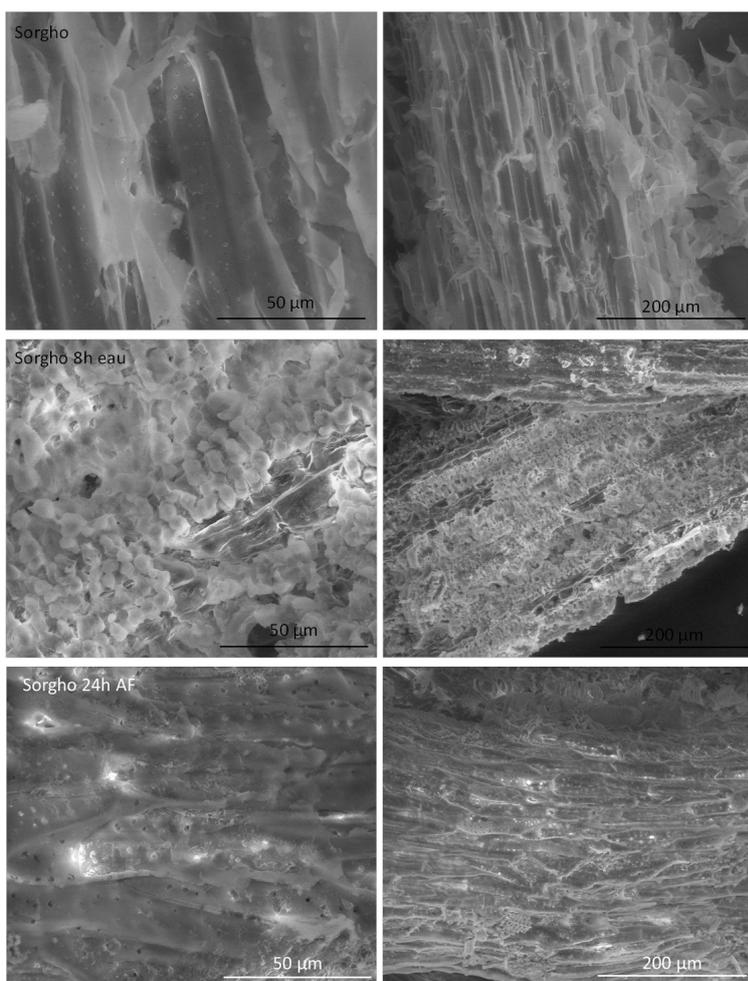


Figure 43: Images MEB du sorgho (haut) et des hydrochars obtenus à partir du sorgho pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.

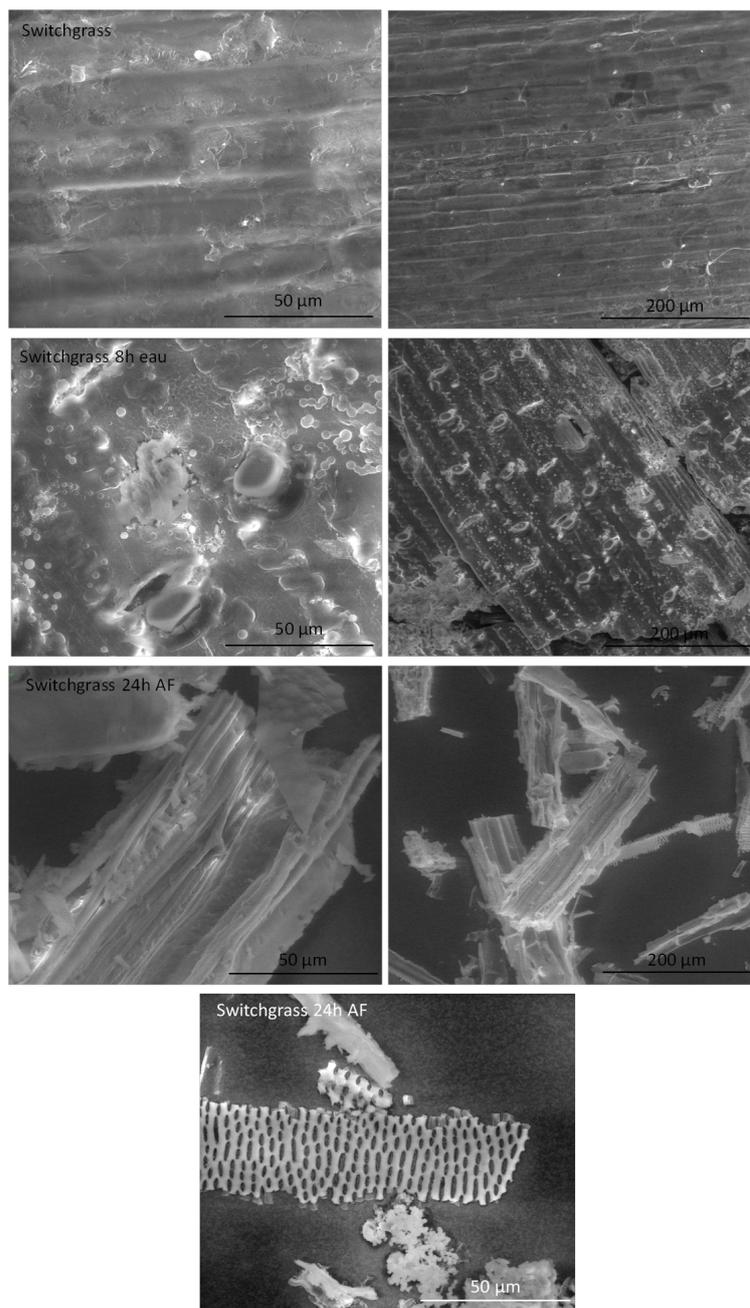


Figure 44: Images MEB du panic érigé (haut) et des hydrochars obtenus à partir du panic érigé pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.

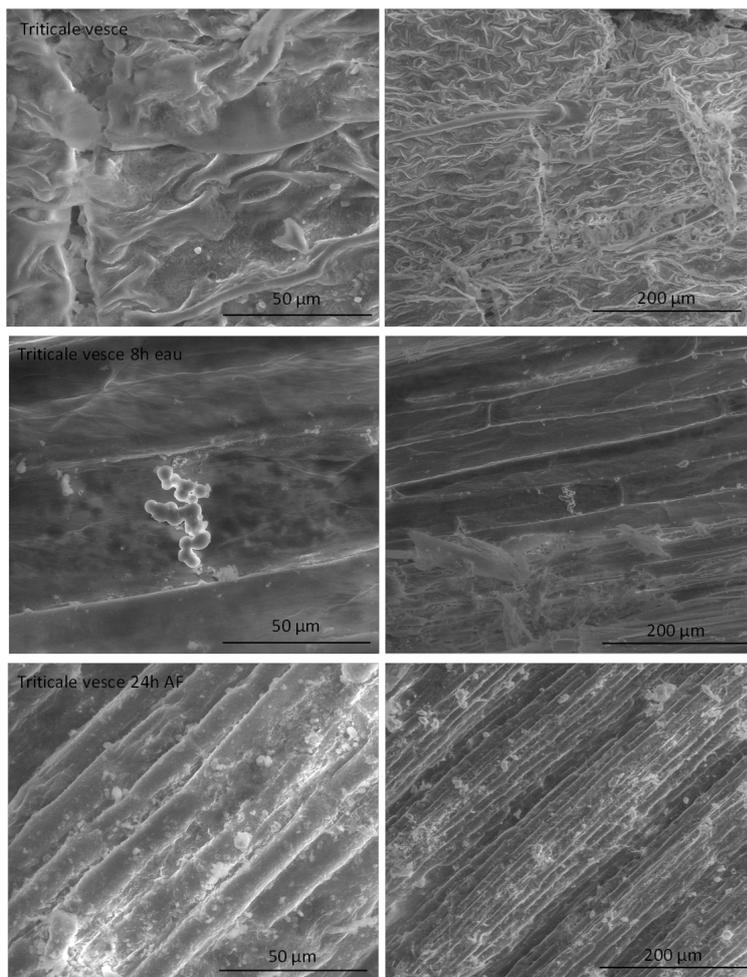


Figure 45: Images MEB du triticale vesce (haut) et des hydrochars obtenus à partir de la triticale vesce pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.

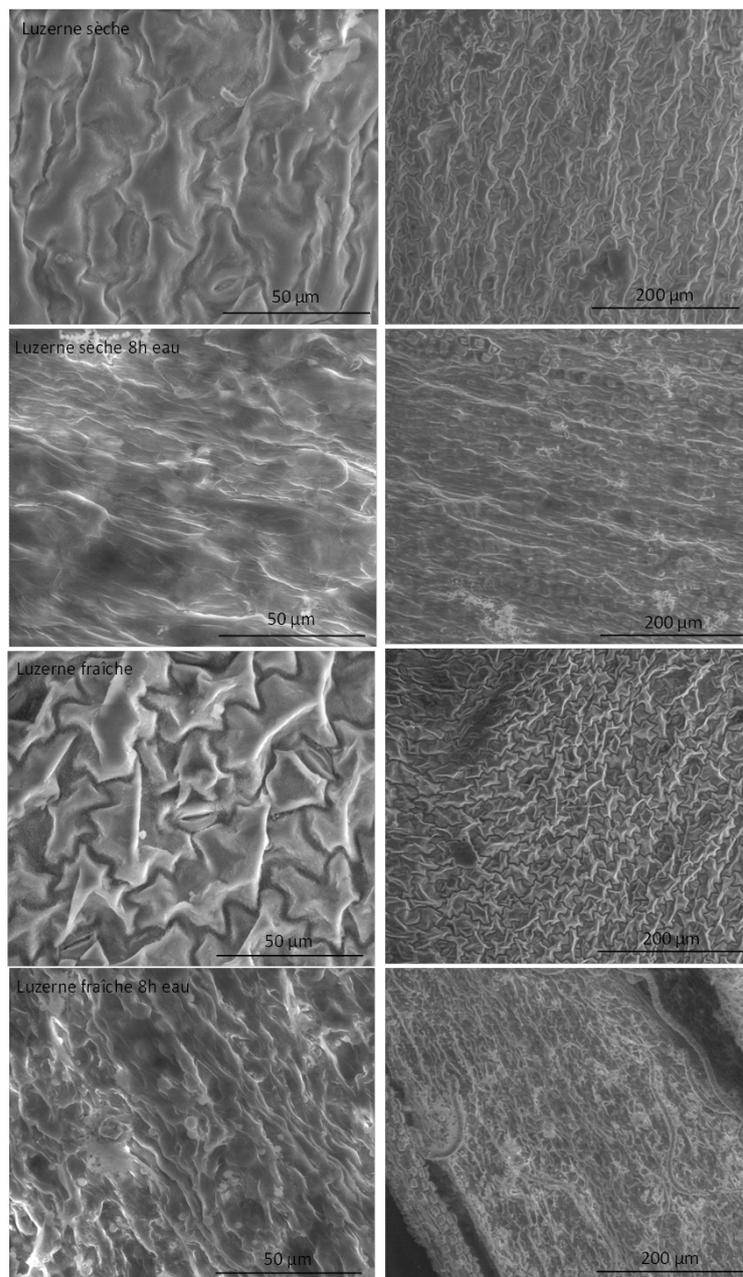


Figure 46: Images MEB de la luzerne sèche (haut), de la luzerne fraîche (milieu 2) et des hydrochars obtenus à partir de la luzerne sèche (milieu 1) et de la luzerne fraîche (bas) pendant 8h dans l'eau à 180°C.

ANNEXE H : IMAGES MEB DES AUTRES BIOMASSES

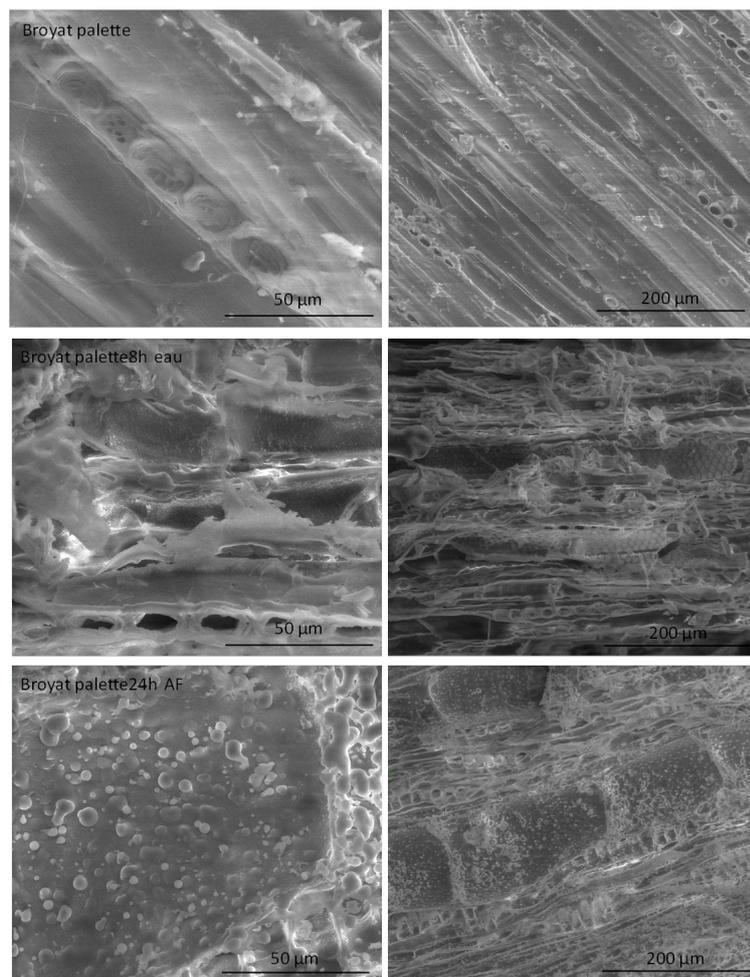


Figure 47: Images MEB du broyat palette (haut) et des hydrochars obtenus à partir du broyat palette pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.

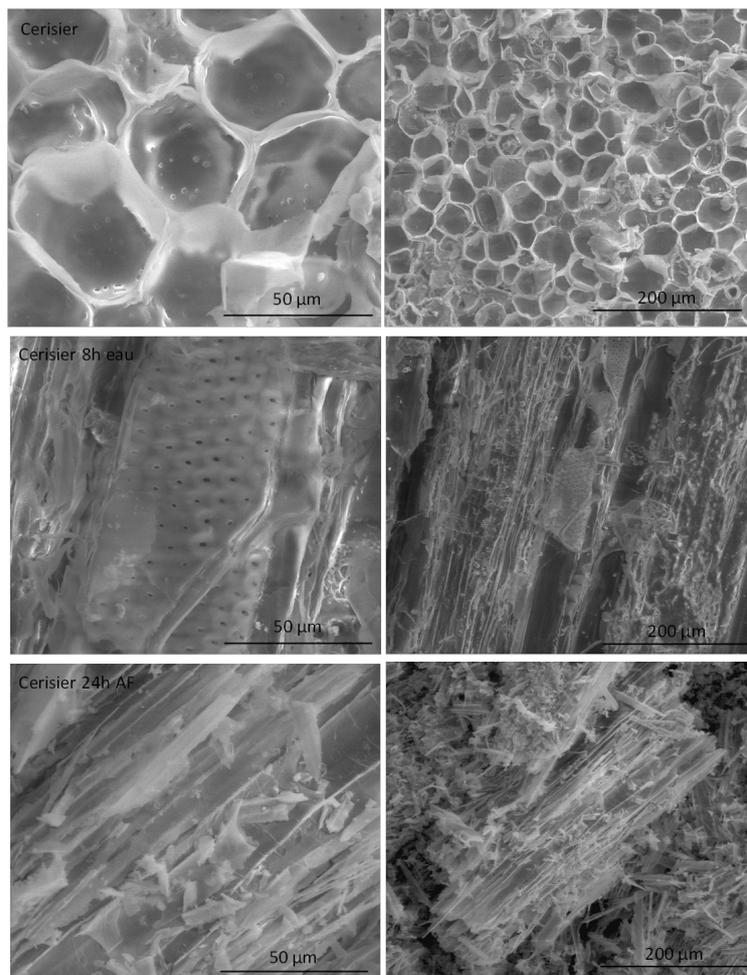


Figure 48: Images MEB du cerisier (haut) et des hydrochars obtenus à partir du cerisier pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.

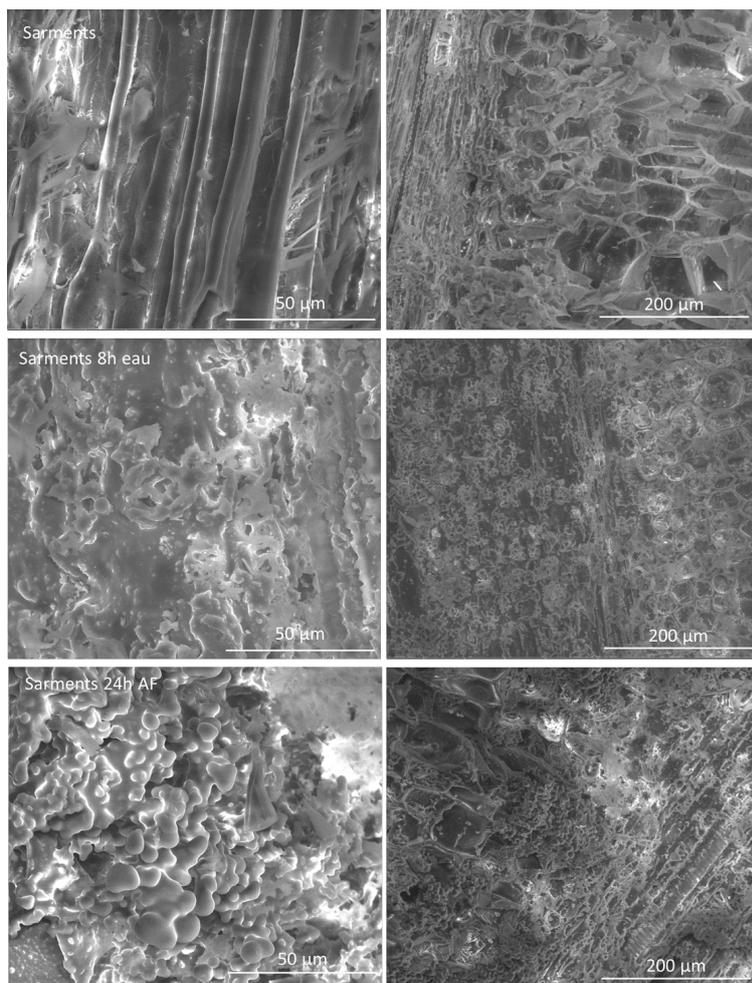


Figure 49: Images MEB des sarments (haut) et des hydrochars obtenus à partir des sarments pendant 8h dans l'eau (milieu) et 24h dans l'acide formique (bas) à 180°C.

Résumé

La croissance démographique mondiale, associée à une augmentation générale du niveau de vie, se traduit par l'explosion des besoins en matières premières et énergie. Afin de relever ce défi, une attention accrue est accordée aux énergies et ressources naturelles renouvelables. Parmi elles, la biomasse est particulièrement prometteuse. Elle présente des avantages certains (abondance, répartition homogène) mais aussi plusieurs inconvénients (faible densité énergétique, humidité élevée, . . .). Pour surmonter ces difficultés, la torréfaction est la méthode la plus connue, mais elle induit une augmentation des taux de cendres et une perte de matière. La carbonisation hydrothermale (HTC) est une alternative possible. L'objet de cette thèse est l'étude de la HTC comme moyen de bonifier la biomasse lignocellulosique. Trois axes principaux ont été considérés : augmentation de la densité énergétique, récupération de molécules, et minéraux d'intérêt. L'étude porte d'abord sur la HTC de systèmes moléculaires représentatifs de ceux présents dans le bois. Le hêtre a été étudié comme biomasse modèle, permettant de déterminer des conditions expérimentales optimales, appliquées ensuite à diverses biomasses. Enfin d'autres méthodes d'activation ont été testées telles que les micro-ondes et les fluides supercritiques. Les hydrochars obtenus après HTC présentent une diminution concomitante des ratios atomiques H/C et O/C. La phase liquide contient différentes molécules d'intérêt (furfural, . . .). Enfin, les teneurs en cendres diminuent après HTC du fait d'une lixiviation partielle de certains éléments (alcalins et alcalino-terreux). En conclusion, la HTC semble être une alternative intéressante à la torréfaction ; elle permet la production d'hydrochars avec des teneurs élémentaires adaptées à une utilisation en gazéification et la récupération de molécules et minéraux. L'intérêt et la faisabilité technique ont été démontrés en particulier sur des biomasses humides (plantes agricoles) ou polluées (broyats de déchetterie).

Mots clés : Biomasse, Polysaccharides, Carbonisation Hydrothermale.

Abstract

Population growth, coupled with a general increase in standard of living, result in a booming demand for raw material and energy. To face this challenge, an increased attention is paid to the use of renewable energies and natural resources. Among them, biomass is especially promising. Its advantages (abundance, distribution all over the Earth) are balanced by several drawbacks (low energy density, high moisture content, . . .). To overcome these problems, torrefaction is the most traditional way, but it has some inconveniences (increased ash content, loss of material). Hydrothermal carbonisation (HTC) is a possible alternative. The purpose of this thesis is the study of HTC a means to beneficiate the lignocellulosic biomass. Three main aims were identified : increase of the energy density, recover molecules and minerals of interest. The study initially focused on HTC of molecular model systems present in wood. Beech wood was also studied, as a model biomass. This study allowed determining optimal experimental conditions for treatment of further biomasses. Finally, other activation methods have been tested, such as microwaves, and supercritical fluids. Hydrochars obtained after HTC feature a concomitant decrease of the atomic H/C and O/C ratios. Liquid phase contains different molecules of interest (furfural, . . .). Finally, ash content decreases after HTC owing to a partial leaching of some elements (alkali and alkaline earth metals). In conclusion, HTC seems to be an interesting alternative to torrefaction as it allows for the production of hydrochars suitable for gasification, and the recovery of molecules and minerals of interest. The interest and technical feasibility have been demonstrated in particular for biomasses with high moisture (agricultural crops) or with high pollutant contents (grounds of waste disposal).

Keywords : Biomass, Polysaccharides, Hydrothermal Carbonisation.