



HAL
open science

Conception et évaluation d'un procédé de liquéfaction hydrothermale en vue de la valorisation énergétique de résidus agroalimentaires

Morgane Briand

► **To cite this version:**

Morgane Briand. Conception et évaluation d'un procédé de liquéfaction hydrothermale en vue de la valorisation énergétique de résidus agroalimentaires. Génie des procédés. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSE1027 . tel-03520801

HAL Id: tel-03520801

<https://theses.hal.science/tel-03520801>

Submitted on 11 Jan 2022

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.



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

Opérée au sein de
L'Université Claude Bernard Lyon 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE (CHIMIE, PROCÉDÉS, ENVIRONNEMENT)

École Doctorale de Chimie Lyon (N° 206)

Thèse présentée Le 03/02/2021 par :

Morgane BRIAND

Conception et évaluation d'un procédé de liquéfaction hydrothermale en vue de la valorisation énergétique de résidus agroalimentaires

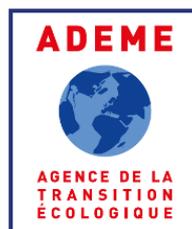
Dirigée par : **Pascal Fongarland**,
Et encadrée par **Geert Haarlemmer** et **Anne Roubaud**

Préparée au sein du **Laboratoire de Conversion des Ressources Carbonées par voies Humides (L2CH)**, **LITEN**, **CEA**
Et du **Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques (LGPC)**

Devant le jury composé de :

BOSTYN Stéphane	Maître de conférences	Université d'Orléans	ICARE	Rapporteur
MARIAS Frédéric	Professeur	Université de Pau et des pays de l'Adour	LATEP	Rapporteur
CHIRAT Christine	Professeure	Grenoble INP	LGP2	Examinatrice
TAYAKOUT FAYOLLE Mélaz	Professeure	Université Lyon 1	LAGEPP	Examinatrice
WEISS-HORTALA Elsa	Maître assistante	IMT Mines Albi-Carmaux	RAPSODEE	Examinatrice
FONGARLAND Pascal	Professeur	Université Lyon 1	LGPC (CP2M)	Directeur
HAARLEMMER Geert	Ingénieur de Recherche	CEA Grenoble	LITEN	Encadrant
ROUBAUD Anne	Ingénieure de Recherche	CEA Grenoble	LITEN	Co-encadrante

N° Ordre : 2021LYSE27



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

Opérée au sein de
L'Université Claude Bernard Lyon 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE (CHIMIE, PROCÉDÉS, ENVIRONNEMENT)

École Doctorale de Chimie Lyon (N° 206)

Thèse présentée Le 03/02/2021 par :

Morgane BRIAND

Conception et évaluation d'un procédé de liquéfaction hydrothermale en vue de la valorisation énergétique de résidus agroalimentaires

Dirigée par : **Pascal Fongarland**,
Et encadrée par **Geert Haarlemmer** et **Anne Roubaud**

Préparée au sein du **Laboratoire de Conversion des Ressources Carbonées par voies Humides (L2CH)**, **LITEN**, **CEA**
Et du **Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques (LGPC)**

Devant le jury composé de :

BOSTYN Stéphane	Maître de conférences	Université d'Orléans	ICARE	Rapporteur
MARIAS Frédéric	Professeur	Université de Pau et des pays de l'Adour	LATEP	Rapporteur
CHIRAT Christine	Professeure	Grenoble INP	LGP2	Examinatrice
TAYAKOUT FAYOLLE Mélaz	Professeure	Université Lyon 1	LAGEPP	Examinatrice
WEISS-HORTALA Elsa	Maître assistante	IMT Mines Albi-Carmaux	RAPSODEE	Examinatrice
FONGARLAND Pascal	Professeur	Université Lyon 1	LGPC (CP2M)	Directeur
HAARLEMMER Geert	Ingénieur de Recherche	CEA Grenoble	LITEN	Encadrant
ROUBAUD Anne	Ingénieure de Recherche	CEA Grenoble	LITEN	Co-encadrante

Ce travail de recherche a été cofinancé par l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie) et le CEA (Commissariat à l'énergie atomique).

Remerciements

À l'issue de ces trois ans (*et demi*) passés au CEA de Grenoble, je tiens à remercier les nombreuses personnes qui ont croisé ma route et qui m'ont aidé dans mon travail.

Je veux remercier mes encadrants et mon directeur, Geert Haarlemmer, Anne Roubaud et Pascal Fongarland pour leur suivi, pour avoir partagé avec moi leurs connaissances, et pour m'avoir orienté tout au long de ce travail. Merci pour votre confiance, vos judicieux conseils m'ont permis de mener cette thèse à bien, et d'accroître l'intérêt et la confiance que je porte dans mon travail.

Merci à Bruno Gagnepain de l'ADEME pour son suivi et ses conseils, ayant permis d'ouvrir le dialogue à des sujets plus vastes que le cadre ce travail.

Merci aux membres du jury Christine CHIRAT, Mélaz TAYAKOUT FAYOLLE, Elsa WEISS-HORTALA Frédéric MARIAS et Stéphane BOSTYN, d'avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse, ainsi que pour leurs remarques constructives qui contribuent à l'amélioration de ce manuscrit et également de ma démarche scientifique.

Merci aux membres du LGPC pour votre accueil chaleureux, à chacun de mes passages.

Merci à tous mes collègues de l'équipe biomasse du CEA pour toute l'aide dont j'ai pu bénéficier, les discussions stimulantes qui ont contribuées à développer le regard que je porte sur le monde, mais également pour les moments plus informels dont je garde un très bon souvenir. Merci tout particulier à Julien et Bruno de la brigade hydrothermale, de m'avoir aidé lors de mes expériences, en particulier sur le pilote de liquéfaction continu.

Merci aux copains doctorants Tilia, Clément, Lucie, Emile, Florent, Oscar, Victor, pour les bons moments passés au CEA, mais aussi en dehors ! Merci aux autres thésards et stagiaires qui ont croisé ma route, aux anciens comme aux nouveaux que j'aurai eu peu le temps de côtoyer. J'ai enfin pris le temps de découvrir ce que Grenoble et ses environs pouvaient réserver de meilleur.

Je n'oublie pas les copains, de l'Ouest, et bien sûr d'ailleurs, merci pour tous ces moments passés ensemble qui ont ponctué cette thèse, sans lesquels cette expérience aurait été moins douce.

Merci Romain pour ton soutien, jusqu'à la fin.

Enfin, merci à ma famille pour leur indéfectible soutien dont je bénéficie depuis bien plus longtemps que ce travail n'aura duré.

Morgane

Table des matières

Table des matières	7
Nomenclature	12
Introduction	15
1. Etude bibliographique	19
1.1. Gisements des résidus d'industries agroalimentaires	19
1.2. Valorisation des résidus agroalimentaires	22
1.2.1. Valorisation en alimentation animale	22
1.2.2. Valorisation agronomique	22
1.2.3. Valorisation énergétique	22
1.2.4. Traitement des déchets	24
1.2.5. Conclusion sur la valorisation des résidus	24
1.3. Composition des résidus.....	26
1.3.1. La cellulose	26
1.3.2. L'hémicellulose	26
1.3.3. La lignine.....	26
1.3.4. Les protéines	27
1.3.5. Les lipides	27
1.4. Présentation de la liquéfaction hydrothermale.....	29
1.4.1. Présentation des procédés hydrothermaux	30
1.4.2. Influence des conditions opératoires	32
1.4.3. La liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires	37
1.4.4. Les procédés continus de liquéfaction hydrothermale	39
1.5. Potentiel économique de la liquéfaction hydrothermale pour la valorisation de résidus agroalimentaires	44
1.5.1. Exemples de valorisation des résidus d'industries agroalimentaires	44
1.5.2. Evaluations économiques pour la production de carburant par liquéfaction hydrothermale	45
1.5.3. Gestion de la phase aqueuse	47
1.6. Transformation des résidus	53
1.6.1. Transformation des constituants	53
1.6.2. Modèle de prédiction des rendements	60
1.6.3. Enthalpie de réaction de la liquéfaction hydrothermale	62
1.7. Conclusion générale	67

2.	Matériels et méthodes	71
2.1.	Présentation des ressources.....	71
2.1.1.	Ressources étudiées	71
2.1.2.	Caractérisation des ressources	72
2.1.3.	Présentation des composés modèles	73
2.1.4.	Préparation des ressources	74
2.2.	Dispositifs expérimentaux	75
2.2.1.	Présentation du dispositif batch	75
2.2.2.	Présentation du pilote continu	76
2.2.3.	Liquéfaction en autoclave batch avec asservissement du collier chauffant	77
2.2.4.	Contrôle manuel de la puissance de chauffe	79
2.3.	Protocole d'extraction	79
2.4.	Estimation de l'enthalpie de liquéfaction par suivi de puissance	80
2.5.	Estimation de l'enthalpie de liquéfaction par suivi de température	81
2.5.1.	Sur l'autoclave batch	81
2.5.2.	Sur le pilote continu.....	82
2.6.	Techniques analytiques	83
2.6.1.	Mesure du taux d'humidité	83
2.6.2.	Mesure de la distribution granulométrique.....	84
2.6.3.	Mesure de la concentration massique de carbone en phase aqueuse	84
2.6.4.	Mesure du taux de matière sèche dans la phase aqueuse	85
2.6.5.	Analyse de la composition élémentaire des produits	85
2.6.6.	Analyse Infrarouge des <i>biochars</i>	86
2.6.7.	Analyse de la composition de la phase gazeuse par micro-chromatographie gazeuse (μ -GC)	86
2.6.8.	Analyse de phase aqueuse par chromatographie gazeuse couplée à un détecteur de masse (GC-MS)	87
2.6.9.	Méthylation et analyse des acides gras par GC-MS	88
2.6.10.	Suivi de l'ion potassium par analyse en chromatographie ionique.....	88
2.6.11.	Mesure du pouvoir calorifique des produits.....	89
2.6.12.	Mesure de la viscosité du <i>biocrude</i>	89
2.6.13.	Analyse des <i>biohuiles</i> par chromatographie à perméation de gel et exclusion stérique (GPC-SEC)	91
2.7.	Exploitation des résultats	92
2.7.1.	Définition des rendements	92
2.7.2.	Bilan carbone	95
2.7.3.	Rendement énergétique.....	96

3. Etude de la liquéfaction hydrothermale en autoclave batch : exemples des drêches de cassis et des drêches de brasserie	97
3.1. Influence de la granulométrie	97
3.1.1. Sur la réactivité de la biomasse	97
3.1.2. Sur la quantité de <i>biohuile</i> extractible	99
3.2. Influence de la température	100
3.2.1. Sur la quantité de <i>biohuile</i> extractible	100
3.2.2. Sur les rendements massiques	101
3.2.3. Sur l'efficacité énergétique	109
3.3. Influence du temps de palier	113
3.3.1. Sur la production de <i>biohuile</i>	113
3.3.2. Sur la production de gaz	115
3.3.3. Sur la composition de la phase aqueuse	117
3.4. Conclusion	119
4. Établissement d'un modèle prédictif	123
4.1. Développement d'un modèle cinétique	123
4.2. Résultats du modèle	126
4.3. Test sur des composés modèles	131
4.4. Étude de la sensibilité	134
4.5. Conclusion	136
5. Caractérisation du pilote de liquéfaction continu (HYDROLIQ)	139
5.1. Présentation des méthodes de distribution de temps de séjour	139
5.2. Présentation des modèles d'écoulement	141
5.3. Détermination de la distribution de temps de séjour du pilote continu	143
5.3.1. Choix du traceur et de la méthode	143
5.3.2. Représentation simplifiée de l'hydrodynamique du réacteur	147
5.4. Vers une modélisation CFD	149
5.5. Conclusion	151
6. Essais réalisés sur le pilote continu de liquéfaction	153
6.1. Historique des essais	153
6.2. Préparation des solutions	155
6.3. Adaptation du pilote	156
6.4. Comparaison des bilans massiques obtenus sur les réacteurs batch et continu	159
6.4.1. Taux d'humidité des <i>biocrudes</i>	160
6.4.2. Estimation des rendements des produits	161
6.5. Analyses des produits de liquéfaction issus du batch et du continu	165

6.5.1.	Répartition du carbone et de l'azote	165
6.5.2.	Analyse des phases aqueuses	167
6.5.3.	Analyse de la masse moléculaire des <i>biohuiles</i>	169
6.6.	Conclusion	174
7.	Détermination de l'enthalpie de liquéfaction hydrothermale.....	177
7.1.	Bilan d'énergie.....	177
7.2.	Estimation de l'enthalpie de liquéfaction par la loi de Hess	179
7.3.	Estimation de l'enthalpie de liquéfaction par mesure de puissance	182
7.4.	Estimation de l'enthalpie de liquéfaction à puissance constante	187
7.5.	Estimation de l'enthalpie en réacteur continu	190
7.6.	Conclusion de l'étude sur l'enthalpie de réaction	192
8.	Simulation du procédé et étude technico-économique	193
8.1.	Choix des composés et du modèle thermodynamique	193
8.2.	Présentation du cas de base.....	195
8.2.1.	Bilans massiques.....	197
8.2.2.	Estimation du coût des utilités	198
8.3.	Estimation du coût des équipements	199
8.3.1.	Coût des échangeurs de chaleur.....	200
8.3.2.	Coût du réacteur.....	200
8.3.3.	Coût des pompes	201
8.3.4.	Coût du séparateur liquide-vapeur.....	202
8.3.5.	Estimation du CAPEX	203
8.4.	Evaluation technico-économique	204
8.4.1.	Présentation de la méthode	204
8.4.2.	Résultats de l'étude technico-économique	207
8.5.	Analyse de sensibilité sur le prix de vente du <i>biocrude</i>	208
8.5.1.	Variations des rendements.....	208
8.5.2.	Variations du CAPEX	208
8.5.3.	Variations de la taille de l'installation.....	209
8.5.4.	Variations du <i>gate fee</i>	211
8.6.	Conclusion de l'étude technico-économique	212
	Conclusions et perspectives	214
	Bibliographie	220
	ANNEXE	236
	ANNEXE 1 : Liste des figures	236
	ANNEXE 2 : Liste des tableaux.....	240

ANNEXE 3 : Système d'équations différentielles	242
ANNEXE 4 : Etude de la sensibilité des différents paramètres obtenus lors de l'optimisation du modèle	244
ANNEXE 5 : Script Matlab® du module CAPE OPEN intégré dans la simulation.....	252
Résumé	256
Summary	256

Nomenclature

Lettres latines

- A_i : Facteur pré-exponentiel (min^{-1}), ou ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) si la réaction comprend des interactions
- A_z : Surface minimum d'échange du séparateur liquide-vapeur (m^2)
- B_1, B_2 : Coefficients liés à l'installation des équipements
- C_{OC} : Coûts opératoires (€)
- C_{OL} : Coûts main d'œuvre (€)
- C_{UT} : Coût des utilités (€)
- C_{WT} : Coût de traitement des effluents (€)
- C_{BM} : Coût total de l'équipement installé (\$)
- C_p^0 : Coût d'un équipement de base en acier sous pression atmosphérique (\$)
- C_p : Coût de l'équipement en prenant en compte le matériau utilisé et la pression de travail (\$)
- $C_{p_{bm}}$: Capacité thermique massique des biomasses ($\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$)
- $C_{p_{eau}}$: Capacité thermique massique de l'eau ($\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$)
- $C_{p_{réacteur}}$: Capacité thermique massique des réacteurs (SS316) ($\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$)
- $C_{CO_2}^l$: Concentration molaire du CO_2 dissout en phase aqueuse ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
- $[C]_m$: Concentration massique de carbone en phase aqueuse ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
- d : Dépréciation du matériel (€)
- D : Coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- D_{min} : Diamètre minimum nécessaire à la séparation du gaz et des gouttelettes (m)
- $E_{eau, batch}$: Énergie nécessaire afin de porter l'eau à température voulue en réacteur batch (J)
- $E_{eau, continu}$: Énergie nécessaire afin de porter l'eau à température voulue en réacteur continu (J)
- E_{sortie} : Énergie en sortie du procédé (J)
- $E_{biocrude}$: Énergie contenue dans le *biocrude* (J)
- $E_{entrée}$: Énergie en entrée du procédé (J)
- E_{bm} : Énergie sous forme de biomasse (J)
- $E_{électrique}$: Énergie sous forme électrique (J)
- $E_{chaleur}$: Énergie sous forme de chaleur (J)
- E : Distribution de temps de séjour (injection Dirac) (min^{-1})
- FF : Flux financiers nets actualisés (€)
- f_M : Facteur correctif de matériau
- f_p : Facteur correctif de pression
- $H_{CO_2, H_2O, T}$: Constante de Henry à température T afin d'estimer la concentration de CO_2 dans l'eau ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{bars}^{-1}$)
- H_{CO_2, H_2O}^0 : Constante de Henry à 298 K ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{bars}^{-1}$)
- HX : Échangeur de chaleur
- i : Intérêts du prêt (€)
- J : Matrice Jacobienne
- K_i : Constante de vitesse de la réaction i ($[\text{min}^{-1}]$ si la réaction comprend 1 réactif, $[\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}]$ si elle en comprend 2)
- L_1, L_2 et L_3 : Coefficients rapportés par Turton et al. [1] à partir des données de différents équipements datant de 2001
- L : Longueur du mobile (m)
- m_{eau} : Masse d'eau introduite (kg)
- $m_{éch}$: Masse échantillon avant séchage (g)
- $m_{éch, sec}$: Masse échantillon après séchage (g)
- m_{sc} : Masse soucoupe (g)

m_i : Masse du produit de liquéfaction i (g)
 $m_{c,i}$: Masse de carbone dans le produit de liquéfaction i (g)
 m_{bm} : Masse de biomasse sèche (g)
 $m(t)_{in,A}$: Masse introduite ou produite du constituant A à l'instant t (g)
 $m(t)_{out,A}$: Masse consommée du constituant A à l'instant t (g)
 M : Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 M_n : Masse moléculaire moyenne en nombre (Da)
 M_p : Masse au pic (Da)
 M_w : Masse moléculaire moyenne en masse (Da)
 n_{gaz} : Quantité de gaz en ciel gazeux formé par la réaction (mol)
 $n_{gaz\ total}$: Quantité totale de gaz produite au cours de la réaction (mol)
 $n_{CO_2,dissout}$: Quantité de CO_2 dissoute (mol)
 N_e : Nombre d'équations
 ρ : Nombre de paramètres
 P_{bm} : Puissance fournie à la solution de biomasse (W)
 P_{ref} : Puissance fournie à la solution de référence (W)
 P_i : Pression initiale avant réaction (Pa)
 P_f : Pression finale après réaction (Pa)
 Q : Débit volumique ($\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)
 r : (Discount Rate)
 R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
 R_s : Rayon du mobile (spindle) du viscosimètre (m)
 R_c : Rayon du contenant du viscosimètre (m)
 Res : Résidu de la différence entre la valeur prédite et la moyenne expérimentale
% Hum : Taux d'humidité (-)
% C : Fraction massique de carbone (-)
 \bar{t} : Temps de séjour moyen (min)
 T : Couple exercé sur le mobile (spindle) ($\text{N} \cdot \text{m}$)
 T_i : Température initiale avant réaction (K)
 T_f : Température finale après réaction (K)
 $T_{in,ref}$: Température initiale de la référence avant consigne de puissance en réacteur batch (K)
 $T_{fin,ref}$: Température finale de la référence sous consigne de puissance (K)
 $T_{fin,bm}$: Température finale des solutions de biomasse (ou composés modèles) sous consigne de puissance (K)
 $T_{fin,REF}$: Température finale de la référence sous consigne de puissance (K) (essais sur HYDROLIQ)
 $T_{fin,BM}$: Température finale des solutions de biomasse (ou composés modèles) sous consigne de puissance (K) (essais sur HYDROLIQ)
 $u_{G,max}$: Vitesse maximale du gaz ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
 \dot{v}_G : Flux volumique de gaz ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
 V_g : Volume de ciel gazeux (m^3)
 V_l : Volume de liquide (L)
 V : Vitesse de décomposition d'un produit ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
 x_z : Rayon du mobile à la hauteur z du mobile (m)
 x_i : Fraction molaire de l'espèce i (-)
 Y_i : Rendement massique du produit de liquéfaction i (-)

Lettres grecques

ρ : Masse volumique ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
 $\Delta H_r^0(T)$: Enthalpie standard de réaction à température donnée (J)

ν_i : Coefficients stœchiométriques associés à un produit (>0) ou un réactif (<0) i (-)
 $\Delta H_{f,i(T)}^0$: Enthalpie standard de formation d'une espèce i (J)
 η : Viscosité dynamique (Pa·s)
 τ : Contrainte de cisaillement (Pa)
 γ : Taux de cisaillement (s^{-1})
 ω : Vitesse de rotation du mobile ($rad \cdot s^{-1}$)
 ε : Efficacité énergétique (-)
 τ : Temps de séjour théorique (min)
 ρ_L : Masse volumique du liquide ($kg \cdot m^{-3}$)
 ρ_g : Masse volumique du gaz ($kg \cdot m^{-3}$)
 θ : Temps normalisé (-)
 σ^2 : Variance (min^2)

Acronymes

CAPEX : Coût total des équipements installés (CAPital EXpenditure) (€)
 CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*)
 CFD : Computational Fluid Dynamics
 DB : Drêches de Brasserie
 DC : Drêches de Cassis
 DCO : Demande chimique en oxygène
 DBO : Demande biochimique en oxygène
 DSC : Differential Scanning Calorimetry
 DTS : Distribution de temps de séjour
 GC-MS : Chromatographie Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse
 GPC-SEC : Chromatographie par perméation de gel par exclusion stérique
 MFSP: Minimum Fuel Selling Price
 NIST: National Institute of Standard Technology
 OPEX : Coûts opératoires (Operating EXpenses) (€)
 PCS : Pouvoir calorifique supérieur
 P.I.D : Proportionnel, Intégral, Dérivé
 RI : Refractive Index
 RMSE : Root Mean Square Error

Introduction

À ce jour, la température moyenne de la planète a augmenté de 1 °C comparé à celle de l'époque préindustrielle (1850-1900) [2]. La présence de gaz dans l'atmosphère, dont les principaux sont la vapeur d'eau (H₂O), le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄) et le protoxyde d'azote (N₂O), contribue à l'effet de serre [3]. Leur contribution respective dépend de leur pouvoir réchauffant, ainsi que de leur concentration [4].

La concentration en CO₂ dans l'atmosphère a toujours fluctué au cours du temps, mais a longtemps été équilibrée grâce à sa séquestration par la photosynthèse. Le développement des sociétés industrielles s'est accompagné d'une nouvelle source d'émissions de CO₂, liée à la combustion de ressources fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel). Ces émissions, désignées comme CO₂ anthropique (dû à l'activité humaine), sont aujourd'hui à l'origine d'une accélération du réchauffement climatique dont les conséquences sont déjà visibles (augmentation du niveau des océans, acidification des océans, amplification des phénomènes météorologiques catastrophiques) [2].

Une augmentation moyenne de la température mondiale de 1,5 °C permettrait encore une adaptation aux risques liés au réchauffement climatique. Au-delà de cette température, nous ne disposerions pas des ressources nécessaires afin de limiter ces risques [2]. Cet objectif n'est envisageable qu'à deux conditions :

- L'émission nette du CO₂ anthropique égal à zéro d'ici 2050
- Une réduction de 45 % du CO₂ anthropique entre 2010 et 2030

Cette réalité a été l'objet des accords de Paris entrés en vigueur le 4 Novembre 2016 engageant 195 pays à réduire leurs émissions de CO₂, afin de ne pas dépasser le seuil des 1,5 °C d'ici 2100. En 2018, les émissions liées à la combustion des ressources fossiles étaient à l'origine de 85 % des émissions de CO₂ dans le monde, ce qui représente 65 % des gaz à effet de serre [3]. Les besoins en énergie sont croissants, ce qui génère davantage de CO₂ émis dans le monde avec le temps (Figure 1) :

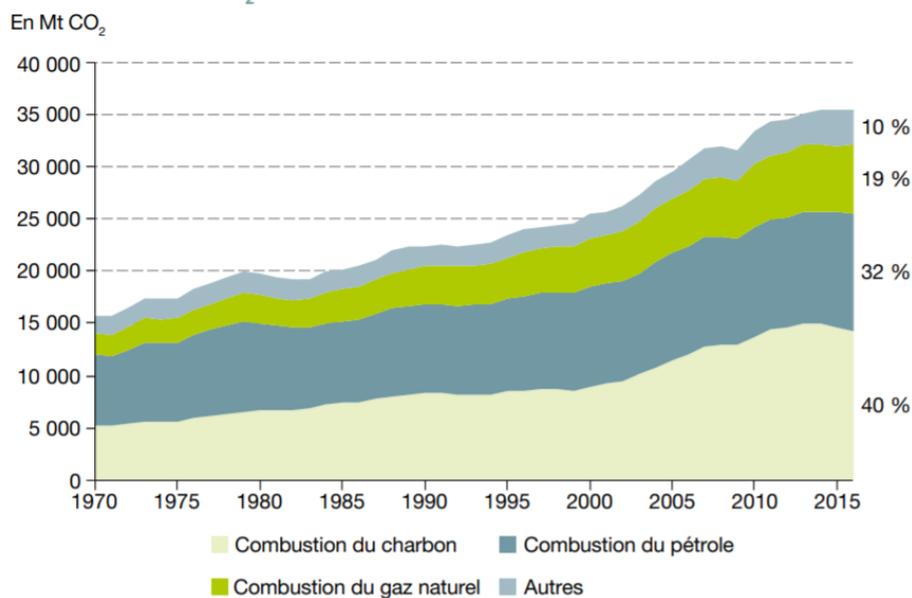


Figure 1 : Émissions de CO₂ (en million de tonnes) par combustible dans le monde en fonction du temps (d'après [3])

Cette hausse de la consommation traduit l'évolution de la demande en énergie des sociétés industrialisées ou s'industrialisant. L'équilibre délicat est donc de permettre l'accès à l'énergie, tout en respectant les objectifs longs termes fixés par les accords de Paris.

Il est ainsi nécessaire de développer un modèle plus résilient, et moins dépendant des ressources fossiles, de fait tourné vers des ressources renouvelables et à bilan carbone neutre. En France en 2016, les énergies renouvelables représentaient 10,9 % dans le mix énergétique des sources d'énergie primaire [4] (Figure 2):

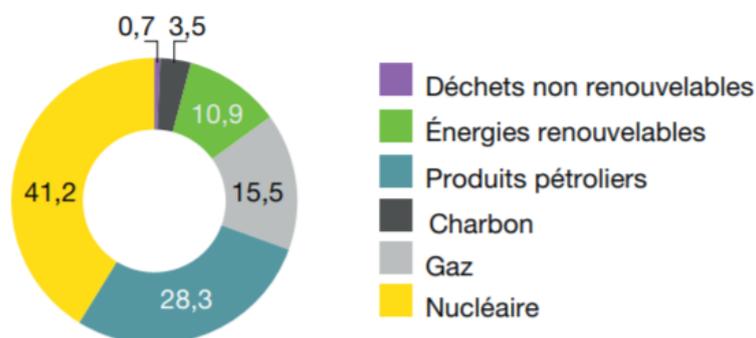


Figure 2 : Consommation d'énergie primaire par type d'énergie en France (d'après [4])

Dans le détail, plus de 50 % de l'énergie primaire renouvelable est fournie par de la biomasse (Figure 3) définie comme la «fraction biodégradable des produits, déchets et résidus des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris des substances végétales et animales issues de la terre et

de la mer, de la sylviculture et des industries connexes, ainsi que de la fraction biodégradable des déchets industriels et ménagers » [5], dont plus de 40 % par la biomasse bois-énergie principalement sous forme de chaleur. La majorité des sources primaires (Figure 3) permet la production d'énergie thermique, d'électricité ou des deux. Le biodiesel et le bioéthanol sont ici regroupés sous le terme de biocarburants, et sont avec le biogaz, les seules sources d'énergie primaire envisageables pour une utilisation directe dans le secteur des transports, encore principalement à énergie thermique. Seulement 0,9 % de l'énergie primaire renouvelable produite provient des résidus agricoles et des résidus d'industries agroalimentaires (*IAA) :



Figure 3: Production primaire d'énergie renouvelable par filière en France (d'après [4])

Sous réserve que son utilisation ne dépasse pas son rythme de production, la biomasse est un vecteur d'énergie renouvelable. Enfin, le CO₂ émis lors de la combustion de biomasse végétale ou de produits dérivés, a en amont participé à la photosynthèse de ces biomasses. La capture de ce CO₂ au préalable, en fait donc une énergie neutre d'un point de vue des émissions de dioxyde de carbone.

Sans gestion adaptée, les résidus agricoles ou d'industries agroalimentaires peuvent présenter des risques biologiques ou menacer les écosystèmes. C'est pourquoi, des politiques à plusieurs échelles (européennes, nationales) ont été mises en places et ont conduit les entreprises agroalimentaires à valoriser ou traiter leurs résidus [6]. Cette gestion représente un coût pour les entreprises [7], qui ont cherché de nouvelles voies de valorisation.

La valorisation énergétique sous forme de chaleur, ou de biocarburant, reste encore minoritaire et dépend des caractéristiques des résidus agroalimentaires (composition, humidité). De forts taux d'humidité contraignent la valorisation énergétique par voies thermochimiques (combustion, pyrolyse ou gazéification par exemple), c'est dans ce cas la digestion anaérobique qui est privilégiée.

Dans ce contexte il apparaît donc important d'envisager une valorisation plus importante des résidus agroalimentaires pour élargir le socle des sources d'énergies renouvelables, et en particulier pour la

production de biocarburant pour les transports, ou la fourniture d'énergie thermique pour l'industrie en substitution de combustibles fossiles. Afin de s'affranchir du coût lié au séchage, et permettre la valorisation énergétique des résidus, même humides, je me suis intéressée à la production de carburant par voie hydrothermale. Dans cet objectif, le procédé de liquéfaction hydrothermale a été étudié en particulier dans ce travail de thèse. Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Conversion des Ressources Carbonées par voies Humides (L2CH) au CEA de Grenoble, en partenariat avec l'ADEME et le Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques (LGPC).

Un premier travail de thèse a déjà été effectué au laboratoire par Maxime Déniel [8] en première approche pour déterminer et caractériser les rendements de conversion globaux. Il s'agit d'affiner la maîtrise du procédé, et de modéliser plus finement le processus de conversion en vue d'une application industrielle.

1. Etude bibliographique

Dans de ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps les différents résidus d'industries agroalimentaires, ainsi que leur valorisation actuelle. Nous présenterons ensuite le procédé de liquéfaction hydrothermale, ainsi que l'influence de certains paramètres opératoires sur les rendements des produits de liquéfaction de la biomasse. Une partie est ensuite dédiée à la conversion de la biomasse et de ses constituants, et à l'étude de la thermique de la réaction de liquéfaction hydrothermale. Enfin, nous discuterons des difficultés techniques et économiques du passage à l'échelle de la liquéfaction hydrothermale.

1.1. Gisements des résidus d'industries agroalimentaires

L'industrie agroalimentaire est une industrie recouvrant plusieurs secteurs d'activité, allant de la récolte jusqu'à la distribution, en passant par la transformation. Tout au long de la chaîne, elle produit des résidus pouvant être définis comme suit [9] :

« Substance ou objet résultant d'un processus de production et qui n'est pas le produit final que ce processus vise à produire, dont l'utilisation ultérieure et directe n'est pas spécifiquement définie ».

Cependant, les résidus ne sont pas nécessairement considérés comme « déchets ». Les déchets forment une partie à part des résidus :

« Tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon [9] ».

La directive 2006/12/CE précise qu'un déchet est une substance ou objet que le producteur cherche à éliminer, ou en a l'obligation (mise en décharge, incinération, retour au sol...). Ces résidus et ces déchets constituent donc une partie de la biomasse, qui définit toute substance biodégradable provenant d'un produit d'origine végétale ou animale.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons particulièrement aux résidus provenant des industries de transformation. Elles sont à l'origine de la production de résidus en quantité importante et à la composition hétérogène [9]:

- L'industrie céréalière

- L'industrie sucrière
- L'industrie des transformations de fruits et légumes
- L'industrie de la viande
- L'industrie des ovoproduits
- L'industrie des produits issus de la mer et de l'aquaculture
- Les résidus de brasserie
- Les résidus de distillerie

La production est stable avec le temps, et le volume de ces résidus a peu augmenté entre 2007 et 2016 (Figure 4). Les productions des résidus protéagineux et des distilleries ont fortement augmenté en raison de la production de biodiesel et de bio éthanol. La production de drêches de brasserie a également augmenté en raison du développement local de microbrasseries générant une production plus importante et disparate de résidus [9].

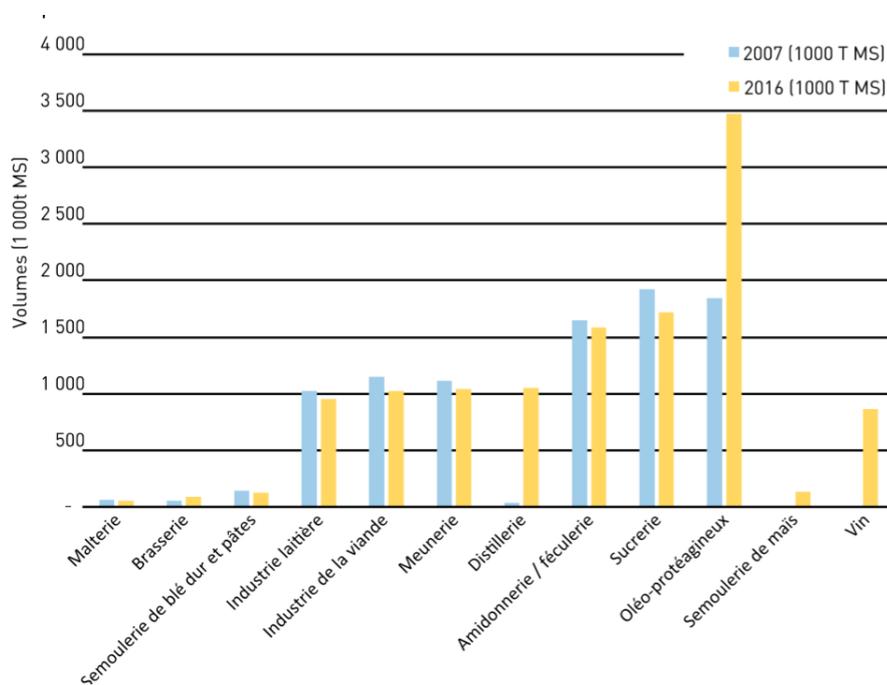


Figure 4 : Évolution du volume de résidus par secteur entre 2007 et 2016 (d'après [1])

Parmi les industries françaises, l'industrie agroalimentaire se démarque en étant le premier secteur pour la valorisation des résidus. Cette valorisation contribue à leur compétitivité en générant des revenus supplémentaires, et en limitant leur volume de déchets. Le choix d'une valorisation est dicté par plusieurs critères [10]:

- Les propriétés du résidu (teneur en matière sèche, teneur en composés fermentescibles, teneur protéique, teneur lipidique ou en sucres, risques sanitaires)
- Le coût de la valorisation ou de la gestion (déchets)
- La proximité du procédé de valorisation (valorisation en élevage, valorisation par épandage)
- La maturité de la technologie de valorisation

Selon ces caractéristiques, plusieurs voies de valorisation ont été identifiées telles que la valorisation en nourriture animale, la valorisation en matière première de l'industrie chimique ou pétrochimique, la valorisation agronomique et la valorisation énergétique, principalement par la production de gaz à fort pouvoir calorifique ou la production de chaleur [9]. Ces résidus représentent environ 12,3 millions de tonnes de matière sèche par an.

1.2. Valorisation des résidus agroalimentaires

1.2.1. Valorisation en alimentation animale

La valorisation en nourriture d'animal d'élevage ou pour la production spécialisée, reste quantitativement la première valorisation des résidus d'industries agroalimentaires. Près de 76 % des résidus produits sont valorisés en nourriture animale. Parmi ces 76 %, 60 % sont destinés à l'alimentation d'animaux d'élevage. Ce sont principalement des résidus riches en protéines, en lipides ou sucres, et ne présentant pas de risques sanitaires [10].

1.2.2. Valorisation agronomique

La valorisation agronomique consiste à valoriser le résidu par un retour au sol de la matière par épandage, après compostage ou après transformation en fertilisants. Environ 6 % des résidus sont valorisés de cette manière [9]. L'épandage, lorsqu'il est autorisé, permet d'améliorer les caractéristiques du sol. Ce sont les résidus humides, les effluents et les boues qui sont principalement concernés par cette valorisation en raison de leur fort taux d'humidité.

Le compostage est une voie de traitement biologique permettant la transformation de matière fermentescible en matière stabilisée riche en composés humiques (compost) par digestion aérobie de la matière organique. Le compost alors produit, peut être utilisé en amendement des sols en raison de sa richesse organique fertilisante et permet d'améliorer la structure des sols. Lors de la transformation, de la chaleur et du CO₂ sont dégagés. Selon la température dégagée, une stérilisation partielle de la matière peut avoir lieu. Cette valorisation peut être envisagée dans le cadre de mélange de déchets (résidus de cantine par exemple) [10] lorsque les caractéristiques du mélange sont mal connues ou aléatoires, et lorsque le mélange nécessite d'être stabilisé avant épandage.

1.2.3. Valorisation énergétique

1.2.3.1. *La méthanisation*

La méthanisation est une voie de traitement biologique permettant de réduire la charge organique en la convertissant en méthane, gaz à fort pouvoir calorifique. La matière organique est digérée par des microorganismes en absence d'oxygène (digestion anaérobie). L'intérêt est double, puisqu'il

permet une réduction du volume de déchets comparé à un traitement classique sous oxygène, mais également la production de méthane, gaz combustible. Si la réduction des volumes de déchets justifiait initialement ces installations pour les industries agroalimentaires, la production et l'utilisation de biogaz apparaissent de plus en plus comme des alternatives intéressantes à l'utilisation de ressources fossiles et un bon moyen de réduire les dépenses énergétiques d'une installation [11]. Une intégration réussie de ce procédé requiert cependant d'avoir des résidus d'industries agroalimentaires propices à la digestion anaérobie (charge organique acceptable, absence d'inhibiteur, composition stable...). De plus, des conditions économiques favorables à l'implantation d'une nouvelle technologie sur le site de production sont nécessaires, telles que :

- La capacité à traiter les charges organiques
- Le marché actuel du traitement des déchets
- La facilité d'implantation de l'installation sur site
- L'énergie pouvant être substituée
- Les aides à l'investissement

En cas de non-implémentation du procédé sur site, l'industrie peut sous-traiter le traitement de ces résidus, moyennant le coût de traitement. En sortie de méthanisation, la matière organique n'ayant pas été transformée est appelée digestat, et peut être utilisée en amendement des sols. Ce digestat correspond à la fraction organique non biodégradable par les microorganismes. Dans le cas où il n'est pas conforme (présence de polluants biologiques, de métaux lourds, de toxines...), le digestat est incinéré [12], [13].

1.2.3.2. L'incinération

L'incinération est un procédé de traitement des déchets permettant une diminution significative de leur volume. Les résidus y sont brûlés sous excès d'oxygène ce qui produit de la chaleur. Lorsque la transformation est complète, la biomasse produit des gaz, des cendres et des mâchefers. Le mélange de gaz comprend principalement du dioxyde de carbone, ainsi que potentiellement certains polluants (oxydes d'azote, soufre, dioxines). Elle est par exemple employée pour le traitement des résidus d'animaux, contraint par une réglementation stricte [10].

1.2.3.3. La production de carburants

Certains résidus sont mobilisés pour la production de biocarburant. C'est le cas de certains résidus d'animaux riches en lipides qui sont valorisés en oléo chimie et pour la production de biodiesel

en France. Les résidus de l'industrie sucrière présentant une forte concentration en sucres peuvent être également utilisés pour la production de bio éthanol, utilisé pur ou en mélange.

Des techniques de valorisation existent, et le développement d'une nouvelle technique de valorisation doit se faire en considérant différents critères [10] :

- La robustesse du procédé à la nature de la biomasse et sa flexibilité vis-à-vis des quantités mobilisables
- Le fait de proposer des solutions économiques ou environnementales plus avantageuses
- L'importance des investissements initiaux
- L'intérêt du produit (marché, politique publique)

L'argument économique reste souvent le critère décisif dans la prise de décision.

1.2.4. Traitement des déchets

Les résidus ne pouvant être valorisés, sont considérés comme déchets. Ils sont souvent traités par des procédés peu coûteux comme l'incinération, l'épandage ou le compostage [14] ayant pour objectif premier de réduire les quantités de déchets produits. Selon l'INSEE en 2016, près de 3,8 millions de tonnes de déchets ont été produits par les industries agroalimentaires. Les industries de la viande et des fruits et légumes sont à l'origine de la production des plus grandes quantités de déchets (27 % respectivement pour les deux industries) (Figure 5) :

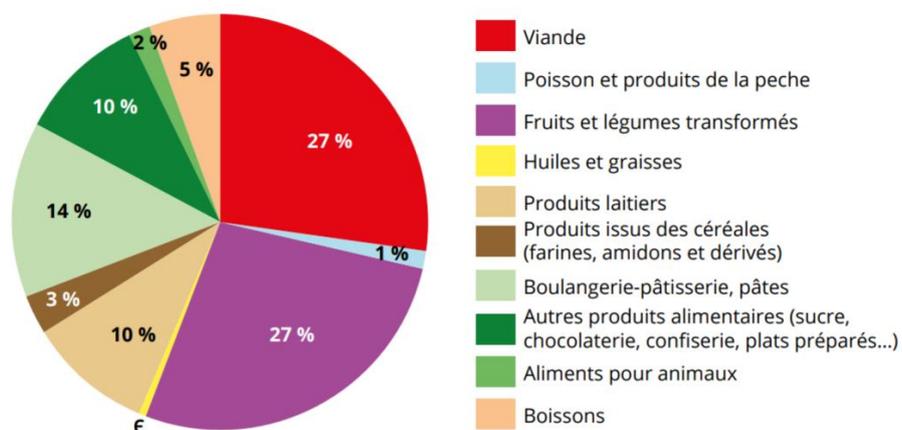


Figure 5 : Production de déchets non dangereux par secteur d'industries agroalimentaires en 2016 (d'après [15])

1.2.5. Conclusion sur la valorisation des résidus

L'industrie agroalimentaire reste l'une des plus importantes en France, et le gisement de résidus semble stable dans le temps. Historiquement, les industries agroalimentaires ont rapidement cherché des voies de valorisation afin de diminuer la quantité à traiter, et en tirer profit.

La plus grande partie des résidus d'industries agroalimentaires est actuellement valorisée en élevage ou industrie spécialisée pour l'alimentation animale. Cependant, les résidus présentant des contraintes sanitaires et environnementales fortes, une forte concentration en eau, sont souvent considérés comme des déchets que l'on traite de préférence par incinération, épandage, compostage et méthanisation.

Afin de proposer une alternative pour la valorisation actuelle de certains résidus, l'utilisation de procédés hydrothermaux peut être une alternative intéressante. Ces procédés hydrothermaux décrits plus loin permettent la production de combustibles solides, liquides, ou gazeux, à partir de grandes quantités de résidus et de nature hétérogène, sans étape de séchage. Ils permettent de plus, sous l'effet de la température, de stabiliser et d'hygiéniser la matière.

1.3. Composition des résidus

La composition des résidus d'industries agroalimentaires est variée et conditionne en partie leur valorisation. Elle dépend de la nature du résidu et de l'étape de la chaîne de transformation à laquelle il est produit. Chaque effluent peut se définir par sa composition en lipides, en protéines, cellulose, hémicellulose et lignine. Cette caractérisation est surtout utilisée dans le cadre d'une valorisation en nourriture animale, afin de définir leur potentiel nutritif. Connaître la composition revêt également un intérêt pour une valorisation énergétique. Cette partie présente les différents constituants des résidus.

1.3.1. La cellulose

La cellulose est un polysaccharide linéaire constitué d'une succession de monomères de glucose reliés entre eux par des liaisons éther $\beta_{1 \rightarrow 4}$, dont le degré de polymérisation peut atteindre 10 000 unités [16]. Les chaînes de cellulose représentent un réseau dense et cristallin, et sont maintenues entre elles par de puissantes liaisons hydrogène inter et intra moléculaires lui conférant une structure chimique stable, résistante à la dissolution dans l'eau ou la digestion par des enzymes.

1.3.2. L'hémicellulose

Les hémicelluloses sont des polysaccharides constitués d'une succession de différents monosaccharides, les pentoses et les hexoses. Les groupes monomériques sont de nature différente, et leur concentration variable d'une biomasse à l'autre. La nature hétérogène des monosaccharides ainsi qu'un nombre inférieur de liaisons $\beta_{1 \rightarrow 4}$, lui confère une nature amorphe et une structure moins résistante que celle de la cellulose [16].

1.3.3. La lignine

La lignine est une structure ramifiée polyaromatique, composée majoritairement de trois monomères principaux, l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique, et l'alcool sinapylique (Figure 6) [16]. Ces monomères sont reliés entre eux par des liaisons éthers et des liaisons C-C de façon irrégulière dans l'espace, conférant à la lignine une structure complexe et amorphe [17].

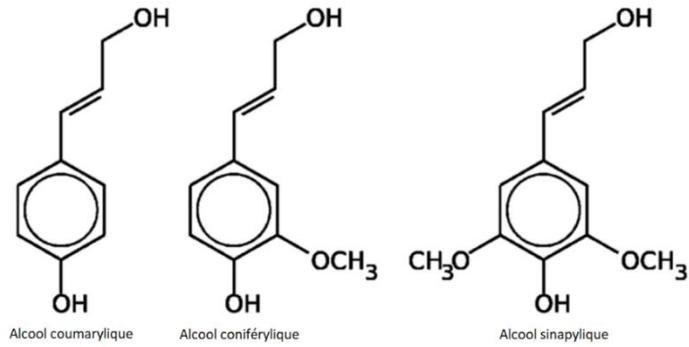


Figure 6 : Monomères de la lignine

L'hémicellulose et la lignine recouvrent le tissu de microfibrilles, tissé par les chaînes de cellulose afin d'en garantir la cohésion par des liaisons hydrogène et covalentes.

1.3.4. Les protéines

Les protéines sont des polymères constitués de différents acides aminés reliés entre eux par des liaisons peptidiques. Ces acides aminés possèdent des groupes fonctionnels communs tels que le groupe acide carboxylique et le groupe amine, dont quelques exemples sont fournis Figure 7 .

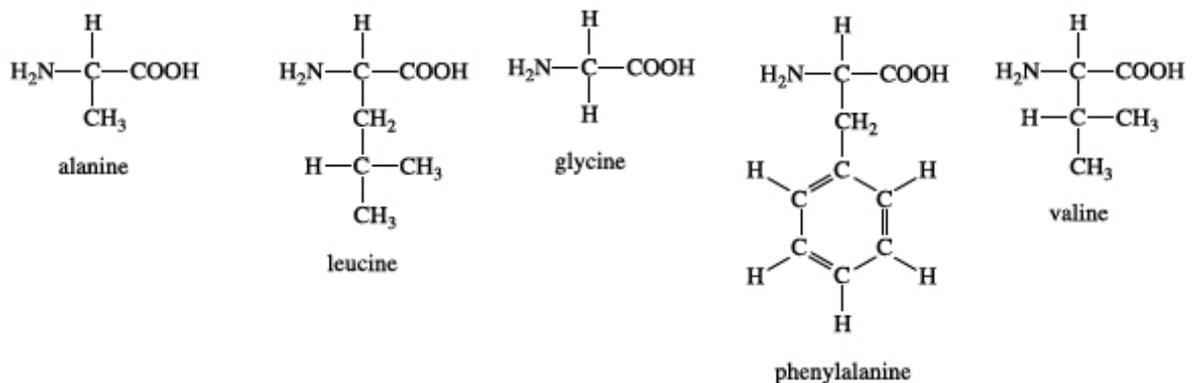


Figure 7 : Exemples d'acides aminés (d'après [18])

1.3.5. Les lipides

Les lipides correspondent à des corps gras, non polaires, principalement des huiles et des graisses. On trouve principalement les lipides dans les résidus agroalimentaires sous forme de

triglycérides (aussi désignés comme *triacylglycérols*, *triacylglycérides* ou *TAG*). Ils se composent de trois acides gras reliés par des liaisons esters aux terminaisons hydroxyles d'une molécule de glycérol :

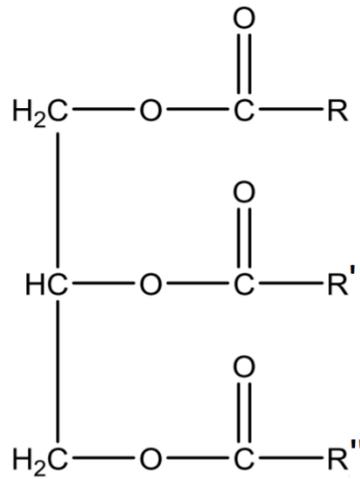


Figure 8 : Structure d'un triglycéride (R, R', R'' chaînes carbonées aliphatiques)

Quelques exemples d'acides gras sont fournis Figure 9 :

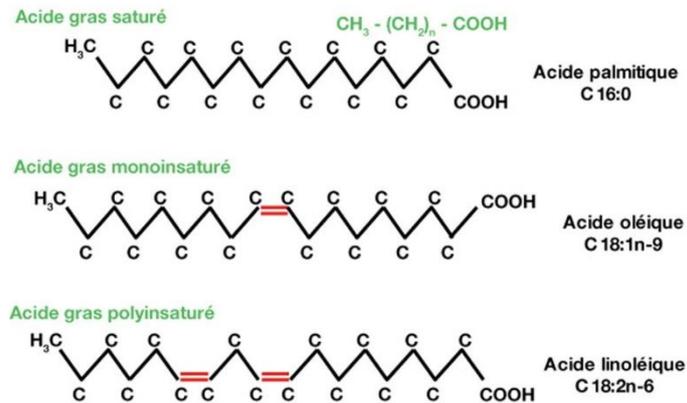


Figure 9 : Exemples d'acides gras (d'après [19])

Ces constituants de la biomasse présentent des structures et des liaisons différentes, leur conférant des degrés de cristallinité différents et une résistance plus ou moins importante avec la température. Leur réactivité en conditions de liquéfaction hydrothermale est discutée plus loin dans ce chapitre.

1.4. Présentation de la liquéfaction hydrothermale

En conditions hydrothermales, l'eau est chauffée sous des températures supérieures à 100 °C, tout en étant maintenue dans un état liquide en imposant une pression supérieure à la vapeur saturante. Le terme « hydrothermal » trouve son origine dans la géologie. Les sources chaudes géothermales sous-marines émettent de l'eau chaude sous des fortes pressions, des conditions hydrothermales.

Certaines propriétés de l'eau évoluent sous l'effet de la température, et peuvent connaître des inflexions plus ou moins marquées lors du passage en supercritique ($T_c=374$ °C, $P_c=22$ MPa) selon la pression imposée [20]. Typiquement, sous une pression de 30 MPa [16] la masse volumique diminue avec des températures croissantes passant de $800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ à $125 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ entre 300 °C et 450 °C. L'eau présente ainsi des propriétés plus proches de celles d'un gaz, que celle d'un liquide. Sous des températures croissantes, la viscosité de l'eau chute également. Dans le domaine supercritique, la viscosité de l'eau est similaire à celle des gaz à température ambiante ($1,85\cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) sous 22 MPa [20], facilitant la diffusion de certaines espèces. La capacité calorifique de l'eau est constante, mais connaît un pic lors du passage en supercritique sous 22 MPa, étant multipliée par plus de dix [20]. La pression peut cependant être ajustée de façon à minimiser les pertes énergétiques liées au passage en supercritique. La constante diélectrique de l'eau diminue progressivement avec la température passant de $80 \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$ à $2 \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$ entre 25 °C et 450 °C sous 22 MPa [20]. À 25 °C, l'eau est un solvant polaire efficace pour la solvatation des composés organiques polaires et les sels. Avec une température croissante, l'eau devient alors très peu polaire et sa constante diélectrique devient proche de celles des solvants organiques comme celle de l'acétone à 300 °C, et de l'hexane dans le domaine supercritique. Cette baisse de polarité se manifeste également par une diminution de la solubilité des sels pouvant conduire à leur précipitation. Le produit ionique de l'eau augmente avec la température jusqu'au point critique avant de chuter lors du passage en supercritique. Typiquement, le pK_e passe de 11 à 20 entre 150 °C et 450 °C sous 22 MPa [20], passant par un maximum à 300 °C. Dans le domaine sous critique, les réactions ioniques sont donc favorisées, alors qu'en conditions supercritiques, ce sont les réactions radicalaires qui le sont.

Certaines variations sont franches lors du passage en supercritique alors que d'autres se font graduellement avec l'augmentation de la température (Figure 10).

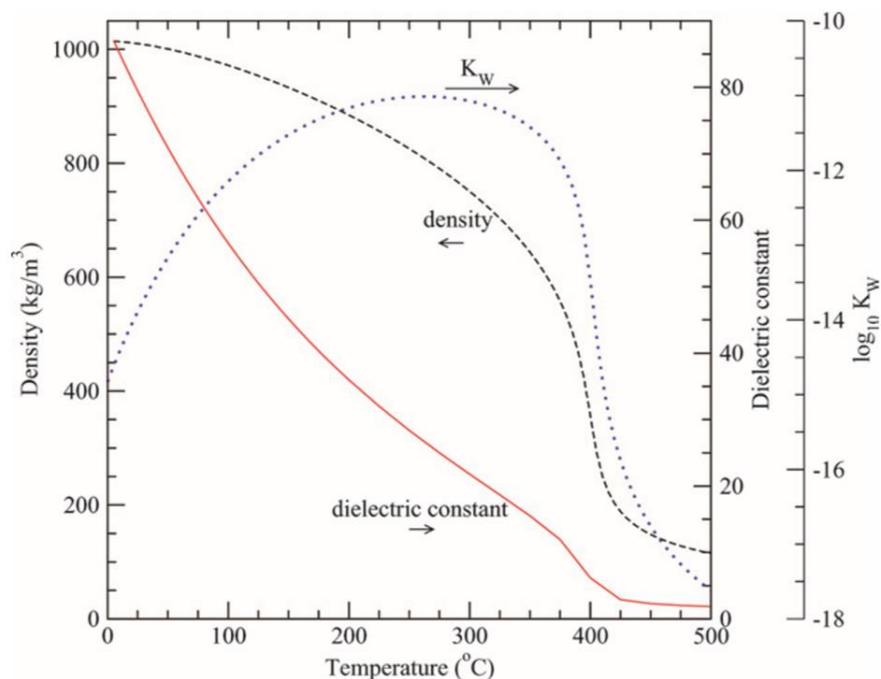


Figure 10 : Évolution des propriétés de l'eau liquide avec la température (d'après Peterson et al. [16])

En conditions hydrothermales, la biomasse produit un résidu solide huileux, souvent désigné sous le terme de « *biocrude* » composé d'une *biohuile* que l'on peut extraire à l'aide d'un solvant et d'un résidu solide, le *biochar*, du gaz, mais également une phase aqueuse dans laquelle certains composés organiques se trouvent solubilisés. Le choix des conditions opératoires va favoriser la production d'un produit plutôt qu'un autre et ainsi définir le domaine dans lequel on se situe.

1.4.1. Présentation des procédés hydrothermaux

La carbonisation hydrothermale (*hydrothermal carbonisation* ou *HTC*) s'opère sous des températures modérées (180 °C-250 °C), pendant plusieurs heures. Sous ces conditions, la biomasse est transformée en *char* ou *biochar*. Les réactions de décarboxylation et de déshydratation permettent d'augmenter la concentration en carbone du *char* en réduisant celle d'oxygène. La disparition de certains groupes hydrophiles avec la température rend le *biochar* moins soluble dans l'eau que la biomasse. Le produit résultant peut donc facilement être séché et valorisé énergétiquement par combustion [21]. Certains *biochars* provenant de la carbonisation de déchets alimentaires présentent également un bon potentiel d'adsorption pour les polluants de l'industrie textile (acridine orange et rhodamine 6G) [22]. Enfin, d'autres voies de valorisation comme support de séquestration du CO₂ [23] ou support catalytique [24] peuvent être envisagés.

La gazéification hydrothermale (*Supercritical Water Gasification (SCWG)* ou *Hydrothermal Gasification (HTG)*) s'opère dans le domaine supercritique de l'eau ($T > 374$ °C, $P > 22$ MPa). Sous ces conditions, la production d'un mélange gazeux composé de CO_2 , CH_4 et H_2 est favorisée. Le choix de la température joue sur la sélectivité de ces composés. Jusqu'à 500 °C, le CH_4 et le CO_2 sont les espèces majoritaires du mélange, alors que des températures plus hautes favorisent la production de H_2 .

Sous ces conditions supercritiques, les réactions radicalaires sont favorisées à contrario du domaine sous critique dans lequel les réactions ioniques prédominent. Cette prévalence des réactions radicalaires peut être à l'origine de l'apparition de *biochar* due à la repolymérisation de certains composés. Les gaz produits peuvent être utilisés en combustion, en cogénération ou être utilisés directement sur le site de production.

L'objectif de la liquéfaction hydrothermale (aussi désignée comme *HTL* pour *hydrothermal liquefaction*) est de favoriser la production de *biohuile* dans le *biocrude*. C'est un mélange complexe issu de la transformation des composés de la biomasse pouvant contenir des hydrocarbures, des composés aromatiques, des composés oxygénés [25], ainsi que des composés azotés si la biomasse de départ contient des protéines. Son domaine de température (250 °C-350 °C) est compris entre celui de la carbonisation et de la gazéification. Les optima de température sont généralement définis comme les températures sous lesquelles le rendement en *biohuile* est maximal. Ces températures optimales varient d'une biomasse à l'autre en raison de la nature de leurs constituants et de leur concentration [26].

La liquéfaction hydrothermale s'opère en plusieurs étapes successives et simultanées. Si le schéma de transformation est complexe, plusieurs réactions ont pu être identifiées [26], [27] :

- L'hydrolyse de la biomasse et la solubilisation des oligomères, monomères, acides aminés
- Les réactions de déshydratation, de décarboxylation et de désamination
- Les réactions de repolymérisation à l'origine de la condensation de certains intermédiaires en *char* secondaire (*charification* ou *coking*), dues à la présence de radicaux et/ou l'absence de donneur d'hydrogène pour stabiliser certains intermédiaires.

La liquéfaction de biomasse permet d'obtenir un *biocrude* dont les caractéristiques (densité, viscosité, composition élémentaire, pouvoir calorifique) deviennent plus proches de celles d'un carburant que celles de la biomasse initiale. L'utilisation de ce produit en carburant requiert cependant un traitement en aval [25].

L'hydrogénation est un traitement permettant d'augmenter la concentration en hydrogène du *biocrude*. Ce procédé est habituellement utilisé dans les raffineries afin de saturer les hydrocarbures,

stabiliser les intermédiaires, diminuer les concentrations d'hétéroatomes (azote, oxygène, soufre) [28].

L'hydro-désoxygénation (HDO) permet l'hydrogénation et la désoxygénation des composés oxygénés du *biocrude*. Elle s'opère sous de hautes températures et hautes pressions, en présence de catalyseurs, dont le choix est dicté par les propriétés du *biocrude* et sa concentration en hétéroatomes (O, N, S). Par exemple, les catalyseurs soufrés, dont NiMo/Al₂O₃ présentent de bons résultats pour les rendements et la désoxygénation, cependant l'utilisation de matériau noble en catalyseur est préférée, de façon à limiter la quantité de soufre lors de l'HDO. Zhang et al. [29] ont montré l'efficacité du catalyseurs Ru/C sur l'abattage du soufre, de l'azote et de l'oxygène, et que le catalyseur Pt/C présente les meilleures performances pour la désoxygénation du *biocrude* obtenu à partir de lentilles d'eau.

Elliott et al. [30] ont observé qu'une seule étape d'hydro-désoxygénation peut être suffisante pour le traitement de certains *biocrudes*.

1.4.2. Influence des conditions opératoires

1.4.2.1. Influence de la température

La température conditionne la distribution des produits de liquéfaction. Dans un premier temps, une température croissante va favoriser la fragmentation de la biomasse. Les composés intermédiaires réagissent ensuite sous l'effet de la température. Selon Akhtar et al. [26] des températures inférieures à 250 °C ne permettent pas une hydrolyse suffisante de certains constituants tels que la cellulose et la lignine. En revanche, une température proche de celle supercritique de l'eau favorise la production de gaz et de *biochar* à partir de la condensation d'intermédiaires, nuisant à la production de *biohuile*. La température reste le paramètre opératoire majeur sur la conversion des espèces et les rendements massiques des produits.

1.4.2.2. Influence du temps de réaction

L'influence du temps de réaction est couplée avec celle de la température, et impacte directement la dégradation de la biomasse. Entre 150 et 250 °C, de longs temps de palier viennent favoriser la décomposition de la biomasse, alors que pour des températures supérieures à la température critique de l'eau, quelques secondes sont nécessaires [26]. Sous certaines températures,

le temps de réaction influence donc le rendement en solide, mais également la composition de la *biohuile* [26].

Pour la liquéfaction, le temps de réaction varie généralement entre quelques minutes et une heure. Cela permet une décomposition optimale de la biomasse, en limitant la formation de *biochar*.

1.4.2.3. Influence du protocole de séparation

Pour de nombreux essais réalisés en batch, la *biohuile* est récupérée à l'aide d'un solvant à partir du *biocrude*. L'analyse de la composition des huiles extraites révèle que les solvants polaires permettent d'extraire une plus grande quantité de composés que les solvants non polaires, plus sélectifs [31]–[33]. Le dichlorométhane présente généralement une bonne capacité d'extraction, le rendement massique en huile peut donc être plus important que lorsque d'autres solvants moins polaires sont utilisés. Cependant, l'utilisation de solvant non polaire, comme l'hexane permet d'obtenir une *biohuile* moins oxygénée, plus riche en carbone et présentant une viscosité plus faible [31]. Anouti et al. [34] ont montré que la *biohuile* issue des drêches de cassis extraite à l'hexane présente des caractéristiques (volatilité, pouvoir calorifique) plus proches de celles du diesel que celles extraites à l'aide de solvants polaires, par exemple.

Dans certaines études, l'extraction successive de *biohuile* à l'aide d'un solvant polaire et non polaire permet ainsi de désigner des fractions de *biohuiles* lourdes (*heavy oil*) ou légères (*light oil*).

Cependant l'efficacité d'un solvant reste dépendante de la composition des huiles produites et peut parfois présenter des tendances contraires selon l'origine des biomasses [32].

Une partie des composés organiques peut se trouver dissoute en phase aqueuse, et être extraite à l'aide d'un solvant organique et à ce titre être considérée comme faisant partie de la *biohuile*. Une étude menée par Xu et al. [35] a montré que près de 8 % de *biohuile* peut être récupérée par du dichlorométhane dans la phase aqueuse issue de micro-algues. Cependant, la *biohuile* issue de la phase aqueuse présente des teneurs plus importantes en oxygène et en azote ce qui altère la qualité du *biocrude* final.

1.4.2.4. Influence de la pression

L'influence de la pression est importante dès lors que des réactions impliquent l'intervention d'espèces gazeuses [36]. Son influence est donc significative en conditions supercritiques, elle reste cependant moindre en conditions sous critiques pour lesquelles la majorité des réactions s'opère en milieu liquide. Le pouvoir ionique de l'eau qui joue sur son pouvoir hydrolysant, peut impacter le

rendement en *biocrude*. À 300 °C, la pression doit être multipliée par 10 pour que le pouvoir ionique de l'eau gagne un ordre de grandeur [37]. La mise sous pression est donc nécessaire pour garder l'eau sous son état liquide sous les températures de réaction, mais ne présente pas d'influence significative sur les rendements des produits de liquéfaction obtenus.

1.4.2.5. Influence de la biomasse

L'économie du séchage pour les procédés hydrothermaux permet de considérer de nombreuses biomasses pour la valorisation énergétique allant des algues aux biomasses lignocellulosiques, en passant par les boues et les résidus agroalimentaires. Si pour chaque biomasse, il existe une température optimale de conversion où nous favorisons la production de *biohuile*, des tendances se dessinent selon les concentrations en protéines, lipides, lignine, cellulose et hémicellulose.

Aierzhati et al. [38] ont étudié la liquéfaction de plusieurs résidus de cantine triés selon la concentration de ces constituants. Sous les mêmes conditions opératoires, les rendements en huile de résidus à la composition similaire sont proches ou présentent les mêmes tendances. Ces observations obtenues sur des résidus confirment l'importance de la composition biochimique de la biomasse sur les rendements et la répartition du carbone, indépendamment de la nature spécifique des lipides, protéines, cellulose, hémicellulose et lignine. On retrouve également cette conclusion dans l'étude de Luo et al. [39] sur la liquéfaction de différents composés modèles représentant ces familles de constituants. D'autres études menées en batch sur la liquéfaction de composés modèles confirment également que la contribution individuelle de chaque composé pour la production d'une *biohuile* suit l'ordre suivant : lipides > protéines > carbohydrates [39]–[41] confirmant ainsi les observations d'Aierzhati et al [38].

Des études menées sur des composés modèles ont également mis en évidence la présence d'interactions ayant des effets synergiques ou au contraire, antagonistes à la production de *biohuile*.

Aierzathi et al. [42] ont par exemple étudié le rendement en huile d'un mélange leucine- glucose sous différentes températures et différents temps de séjour par liquéfaction hydrothermale. Sous l'effet de la température, la leucine se décompose par des réactions de cyclisation, de désamination, ou peut directement réagir directement avec le glucose pour produire des dérivés de pyridine. Des réactions secondaires entre les composés issus de la désamination de la leucine et de la dégradation et l'aromatization des composés issus du glucose produisent également des composés qui constituent la fraction majoritaire de la *biohuile*. Selon Dénier et al. [43] ces interactions entre composés intermédiaires issus de la dégradation des sucres et des protéines préviennent des réactions avec des

intermédiaires plus lourds pouvant conduire à la formation de *biochar* secondaire. En ce sens, la réaction de Maillard désignant la réaction entre les composés issus de protéines et sucres favorisent la production de *biohuile* plutôt que celle de *biochar* sous des températures voisines de 300 °C.

Des études mentionnent également des interactions synergiques sur le rendement en huile entre des composés issus de la décomposition des protéines et les acides gras provenant de l'hydrolyse des lipides. Chiaberge et al. [44] ont identifié près de 39 acides gras et amides pouvant être présents dans la *biohuile* issue de déchets organiques municipaux. Sous 310 °C, les amides sont produits par condensation des acides gras avec les produits provenant de la décarboxylation de différents acides aminés. Yang et al. [40] constatent également des effets synergiques sous 290 °C entre lipides et protéines pour la production d'huile. On constate cependant pour de plus hautes température (350 °C) et des temps de réaction assez longs que les rendements en huile décroissent pour les biomasses riches en protéines et lipides, ou pour les mélanges binaires [38], [45]. Il est possible que certaines réactions de désamidation soit favorisées sous des conditions plus sévères [45]. Une autre hypothèse proposée par Duan et al. [46] suggère également que la décomposition des amides puisse être due à la substitution nucléophile avec l'eau pouvant être à l'origine de leur décomposition en acides gras et amines, favorisée sous des fortes températures ou des longs temps de réaction (quelques heures sous 200 °C ou quelques minutes sous 400 °C).

Enfin, la liquéfaction du mélange binaire glucose-acide linoléique présente également certains effets synergiques, la production de *biochar* étant réduite au profit de la production de composés légers (alcanes, alcène ou cétones) ainsi que la présence de composés insaturés plus lourds dans la *biohuile* produite à 300 °C [8]. Des effets antagonistes à la production de *biohuile* ont été rapportés dans les mélanges binaires en présence de guaiacol, choisi pour modéliser la lignine. Utilisé en mélange avec de la cellulose, il semble en effet que la production de *biochar* soit favorisée à 300 °C au détriment de la composition en *biohuile*. Des effets antagonistes sont également observés pour les mélanges guaiacol-acide glutamique et guaiacol-acide linoléique sur la production de *biohuile* en raison d'une solubilisation plus importante en phase aqueuse de matière organique.

1.4.2.6. *Influence de la concentration*

Bien que l'étape de séchage ne soit pas nécessaire pour le procédé de liquéfaction hydrothermale, la solution de biomasse doit être portée à température suffisante pour la production de *biohuile*. Des concentrations trop faibles conduisent à des dépenses énergétiques importantes, pour de faibles quantités d'huile produite. D'un point de vue économique, il est admis qu'une concentration minimum de 15 % en matière sèche est nécessaire afin de limiter les pertes

énergétiques liées à la chauffe de l'eau [16], et compenser le prix élevé de l'installation du procédé. Cependant, en raison des limites techniques des pompes, il est difficile d'envisager des concentrations beaucoup plus concentrées que 15 à 20 % de matière sèche [16].

D'un point de vue analytique, l'effet de la concentration a été principalement étudiée pour des ratios entre 5 et 30 % de matière sèche. Déniel et al. [47] ont constaté une baisse significative de *biohuile*, passant de 29 à 24 % et une augmentation du rendement en char de 35% à 37% pour des concentrations en matière sèche variant de 5% à 29%, sous 300 °C. Sous différentes conditions opératoires, Qu et al. [48] ont observé jusqu'à 320 °C une diminution du rendement en *biohuile* avec une augmentation de la concentration de biomasse. De fortes concentrations semblent donc favoriser la production de *biochar* plutôt que celle de *biohuile*. Pour des quantités de biomasse plus importantes, la concentration de composés intermédiaires est également plus importante, augmentant les chances de repolymérisation rapide en *biochar* secondaire. Une autre hypothèse consiste à considérer que l'accès de l'eau à la biomasse est plus restreint et que l'hydrolyse de la biomasse est donc plus limitée, favorisant ainsi le rendement en *biochar*, issu d'une mauvaise décomposition de la biomasse, et limitant le rendement en *biohuile* [47], [50]. D'autres études ont également mis en évidence que de faibles concentrations en matière sèche favorisaient la solubilisation de la matière organique [50], [51], particulièrement entre 200°C et 300°C.

1.4.2.7. Influence de la vitesse de chauffe

La liquéfaction hydrothermale de biomasse est majoritairement étudiée sur des dispositifs batch, où un certain temps lié à la chauffe de la solution est nécessaire. Or les dispositifs continus sont préchauffés en amont de l'injection, réduisant significativement le temps nécessaire pour atteindre la température d'étude. Comprendre l'influence de cette vitesse de chauffe reste cruciale afin d'appréhender au mieux le passage du procédé en continu.

La présence d'eau semble stabiliser certains intermédiaires de réaction, rendant le procédé de liquéfaction hydrothermale moins sensible au changement de vitesse de chauffe que la pyrolyse [26].

Pour une chauffe lente, on favorise dans un premier temps, sous de faibles températures, la décomposition de la biomasse. Cependant, on favorise également les rencontres de composés intermédiaires de décomposition pouvant conduire à la formation de *biochar* secondaire [26]. Pour des températures supérieures à 280 °C, Brand et al. [52] mettent en évidence que pour une même température et un même temps de réaction, l'influence de la vitesse de chauffe est significative sur

les rendements en *biohuile* et la conversion de la biomasse. Pour une rampe de température de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, le rendement en huile varie de 5% à 27% contre 8% à 15% pour une rampe de $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Pour de faibles températures en revanche, les vitesses de chauffe plus lentes favorisent la conversion en raison d'un temps plus long, se manifestant par une diminution de la quantité de résidu solide. L'influence de la vitesse de chauffe est moins visible en solvo-liquéfaction avec l'éthanol, pouvant intervenir comme donneur d'hydrogène [25] afin de stabiliser les composés intermédiaires instables et éviter la repolymérisation.

Des essais ont également été menés sur des plantes vivaces par Zhang et al. [53]. Une vitesse de chauffe de $140\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ permet d'atteindre des rendements liquide et solide de 73%-76% et 8%-9% contre respectivement 61%-63% et 22%-23% pour une vitesse de chauffe de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

L'idéal de vitesse de chauffe semble donc être modéré et correspondre à un optimum de production de *biohuile* en assurant une conversion suffisante de la biomasse et en minimisant les risques de formation de *biochar*.

1.4.2.8. *Influence du broyage sur la liquéfaction*

Un prétraitement est parfois requis afin d'obtenir des pâtes homogènes, tout spécialement lorsque la biomasse de départ n'est pas soluble dans l'eau. Typiquement, il est conseillé d'avoir la plus petite granulométrie possible afin d'augmenter la concentration en matière sèche de l'alimentation, et éviter les phénomènes de déphasage de l'eau et de la biomasse [54]. Zhang et al. [55] ont mis en évidence que le broyage permettait de casser certaines liaisons hydrogène des polysaccharides, de diminuer leur cristallinité, et d'augmenter la surface spécifique de réaction. Il permet donc une meilleure accessibilité de l'eau à la biomasse de départ, et une hydrolyse plus complète.

1.4.3. La liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires

1.4.3.1. *La production de biohuile à partir de résidus d'industries agroalimentaires*

La liquéfaction hydrothermale a été testée sur plusieurs types de résidus pouvant provenir des exploitations agricoles [56]–[58] et des élevages [41], [59], [60], des industries céréalières [61], [62] des industries oléagineuses [63]–[66], des industries viticoles [61], [67], [68], des industries de fruits et légumes [69]–[73], des industries laitières [74] des industries de la viande [75], ou des résidus générés après consommation [76], [77].

La majorité de ces études sur la liquéfaction de résidus agroalimentaires s'intéressent principalement à la production de *biohuile* pour une valorisation énergétique. Cependant la transformation sous des conditions hydrothermales conduit parfois à la production de molécules à forte valeur ajoutée présentant un intérêt pour les industries agroalimentaires, pharmaceutiques ou chimiques. Certains exemples ont été recensés par Knez et al. [78] et Fritsch et al. [79].

Le terme *biohuile* est un terme générique indiquant la fraction soluble que l'on peut extraire à l'aide d'un solvant du *biocrude*. Elle peut également comprendre pour certaines études, la fraction organique dissoute en phase aqueuse extraite à l'aide d'un solvant. Son pouvoir calorifique supérieur (PCS) varie généralement entre $28 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $39 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ [64], [65], [68], [69], [80].

La *biohuile* correspond donc à un mélange complexe de centaines de composés organiques, dont le rendement et la composition dépendent de la nature de la biomasse et des conditions opératoires [81].

Enfin, les analyses ont permis l'identification de nombreux composés présents dans l'huile et/ou la phase aqueuse [56], [57], [64], [66]. Les analyses de composition des *biohuiles* indiquent la présence récurrente de familles de composés telles que les alcanes [57], [69], les alcènes [57], [69], [72], les acides gras [34], [64], [69], [71], [72], les esters [66], [72], les cétones [34], [56], [69], [71], [72], les composés furaniques [56], [70], les composés phénoliques [56], [69]–[72], ainsi que la présence d'hétérocycles azotés [34], [71], [72], ou d'amides [34], [72] lorsque de l'azote est initialement contenu dans la biomasse. La quantification reste cependant difficile.

Bien qu'à l'échelle industrielle, il soit difficilement envisageable d'extraire la *biohuile* à l'aide d'un solvant, cette technique permet à l'échelle du laboratoire de quantifier la *biohuile* dans le *biocrude* en fonction des conditions opératoires. De cette façon, il est possible de dégager les conditions opératoires optimales afin de favoriser la quantité de *biohuile* et minimiser la quantité de *biochar*. C'est pourquoi, de nombreuses études se concentrent sur l'optimisation paramétrique afin de favoriser la production de *biohuile* [26], [58], [61].

Le choix du solvant impacte directement non seulement la quantité de *biohuile* mais également sa composition. Ces huiles contiennent des hétéroatomes, dont l'oxygène et l'azote pouvant présenter des concentrations élevées typiquement variant entre 9 % et 31 % [64], [70], [75], et 0,4 % et 3 % [64], [66], [75]. La *biohuile* peut également contenir des composés insaturés conduisant à l'instabilité des *biohuiles* pendant le stockage.

Des étapes d'hydrocracking, d'hydrogénation et de désoxygénation sont nécessaires avant d'envisager la production d'un carburant destinés aux véhicules de transport à partir du *biocrude* [28].

1.4.3.2. *Problématiques liées à la liquéfaction de résidus d'industries agroalimentaires*

La liquéfaction hydrothermale est encore en développement et la conversion principalement étudiée en autoclaves batch [56]–[58], [63], [64], [70]. L'huile peut être définie comme la fraction soluble du *biocrude* dans un solvant [57], [58], mais aussi comme la fraction soluble issue du *biocrude*, plus la fraction soluble issue de la phase aqueuse [63], [64], [66]. On relève l'utilisation de différents solvants comme l'acétone [57], [58], [63], [70], le diéthyl éther [63], [70], le toluène [66], le dichlorométhane [75] par exemple. De plus, des extractions successives peuvent définir différentes huiles à la composition et la qualité différentes, suivant sa composition et le solvant utilisé [63], [67]. L'absence de standard concernant le choix des solvants, la définition des rendements, et les méthodes d'extraction compliquent la comparaison des résultats d'une étude à l'autre.

De plus, si la température et le temps de réaction restent les paramètres que l'on fait usuellement varier, certains autres paramètres tels que la configuration du réacteur, la vitesse de chauffe, la concentration en matière sèche influent sur les rendements. L'influence des paramètres d'étude est donc établie seulement en ayant maîtrisé l'influence des autres paramètres. Ainsi, il est par exemple possible de comparer l'influence de la composition des différentes biomasses seulement sous les mêmes conditions opératoires [56], [66].

De plus le taux d'avancement de la réaction est difficilement quantifiable. Il peut être défini à partir du résidu solide restant après liquéfaction [41], [71], lorsque la formation de *biochar* secondaire est négligée. L'évolution des groupes fonctionnels par infrarouge [67], l'évolution de sa cristallinité, ou le taux de lignine extractible peuvent également être des indicateurs du taux de conversion.

En conclusion, la liquéfaction hydrothermale est en plein développement, et de nombreuses études paramétriques réalisées sur des réacteurs batch ont permis de mettre en évidence le potentiel de nombreux résidus présentant des compositions et des origines variées pour la production d'un carburant. Une valorisation en carburant nécessite cependant des traitements en aval. La diversité des réacteurs, des conditions et des procédures expérimentales, complique la comparaison entre les différentes études. L'influence de certains paramètres comme la configuration du réacteur est supposée, mais restent encore peu étudiée.

1.4.4. Les procédés continus de liquéfaction hydrothermale

L'intérêt de développer ce procédé en continu, et à plus large échelle permettrait de produire un carburant en plus grande quantité, et de réduire les coûts de production, mais également de traiter des quantités importantes de matière organique, pouvant parfois être source de contamination des sols ou des nappes phréatiques [82].

Les premières études portant sur le développement du procédé datent de 1970 -1980 sous le terme de *biomass direct liquefaction* [83], sur la liquéfaction hydrothermale de bois. Ces travaux ont permis le développement de deux procédés portés par PERC (*Pittsburg Energy Research Center*) et LBL (*Lawrence Berkeley Laboratory*), se distinguant principalement par les étapes de prétraitement et de séparation des produits.

En parallèle, dans les années 1980, l'entreprise Shell aux Pays Bas a développé un procédé de liquéfaction hydrothermale sous le nom de HTU (*Hydrothermal Upgrading*) [84].

Depuis, certains pilotes expérimentaux ont été développés à l'échelle du laboratoire et le développement de la technologie s'est également accompagné d'une diversification des ressources. La synthèse des pilotes continus à l'échelle semi-industrielle ou industrielle est fournie ci-dessous (Tableau 1) :

Tableau 1 : Synthèse des pilotes continus de liquéfaction hydrothermale

Biomasse	Conditions opératoires	Configuration du réacteur	Capacité	Réf
Algues	T: 250°C-350°C	Réacteur tubulaire	15-90 L · h ⁻¹	[85]
	TS : 3-5 min			
	P : 150-200 bars			
Fumier de porc	T: 305°C	Réacteur continu parfaitement agité	2 L · h ⁻¹	[60]
	TS : 40- 80 min			
	P : 103 bars			
Résidus de distillerie	T : 280°C-370 °C	Réacteur à lit fixe	30 L · h ⁻¹	[86]
	P : 250 bars			
Algues	T : 344°C -362°C	Réacteur continu parfaitement agité suivi d'un réacteur tubulaire	1,5 L · h ⁻¹	[87]
	TS : 15 min			
	P : 200 bars			
Bois	T : 390°C -420°C	Deux réacteurs tubulaires successifs	30 kg · h ⁻¹	[88]
	P : 300-350 bars			
Boue de station d'épuration	T : 275°C- 300°C	Réacteur vertical agité, injection vers le bas	30 L · h ⁻¹	[89]
	TS : 1,5 h			
Poudre de bois	T : 330°C -360 °C	Cuve agitée	18kg _{M.S} · h ⁻¹	[90]
	TS : 10-60 min			
	P : 100-240 bars			
Poudre de bois	T : 350 °C	Cuve agitée ou tubulaire	1,6 kg · h ⁻¹	[91]
	P : 200 bars			
Résidus de distillerie	T : 350 °C	Réacteur à écoulement Piston, volume modifiable 608, 192, or 25 ml (SS316)	0,06-24 mL · min ⁻¹	[92]
	TS : 32 min			
	P : 250 bars			
Résidus d'abattage	T : 200°C-300 °C	-	200 tonnes · jour ⁻¹	[82]

*TS : Temps de séjour

Plusieurs contraintes techniques émergent de ces différentes études [93] :

- La limite supérieure de la concentration en matière sèche est conditionnée par la capacité des pompes existantes. Le développement de cette technologie à plus large échelle s'accompagne du développement des pompes pouvant assurer un flux continu et pressuriser les solutions sous une pression suffisante. De plus, la gestion de biomasse fibreuse et de solides en suspension est un facteur essentiel à prendre en compte. Les pompes à piston sont utilisées en majorité dans les pilotes continus de liquéfaction en raison de leur robustesse et de leur

capacité à pressuriser le mélange en amont du réacteur de liquéfaction [60], [85]–[87], [92], [94], [95], bien que la présence de valves en amont puisse générer des blocages en présence d'impuretés [60]. Des prospections sont nécessaires dans le cadre du déploiement de la technologie à l'échelle industrielle [96].

- La gestion des flux sortants est importante, notamment les émanations olfactives générées par la gestion de déchets [82] ou les quantités importantes d'eau contaminée et chargée en matière organique [85]. Pour des biomasses trop sèches, une dilution est nécessaire afin d'atteindre une concentration permettant le passage dans les pompes. À ce titre, le recyclage de la phase aqueuse présente le double intérêt de diminuer la quantité à traiter en sortie, et permet aussi la dilution de la biomasse [88]. Afin d'éviter les contaminations liées au recyclage, une purge de 5 à 15 % peut s'avérer nécessaire. Plusieurs solutions sont également envisagées pour la valorisation de la phase aqueuse. Une description plus détaillée des solutions est proposée plus loin (1.5.3).
- La mise en suspension de particules solides fibreuses, est nécessaire en raison des risques de sédimentation et d'agglomération pouvant conduire à l'obstruction des tuyaux d'alimentation. En amont de la réaction, l'ajout d'un agent alcalin (Na_2CO_3 , K_2CO_3) [86], [90], la pré-hydrolyse acide [90] ou thermique [87], le broyage [94] ou l'ajout d'un gélifiant [97], peuvent faciliter la mise en suspension.
- La séparation de la phase aqueuse et du *biocrude* est à étudier. Jazrawi et al. [85] rapportent par exemple des difficultés à séparer le *biocrude* de la phase aqueuse, surtout lorsque les solutions sont faiblement concentrées, où l'extraction est faite à l'aide d'un solvant (dichlorométhane). On rapporte également la possibilité d'extraction par solvant sous des températures plus douces par Molton et al. [89]. La décantation est également plébiscitée en raison de sa facilité à mettre en œuvre comme Ocfemia et al. [60], Toor et al. [86], Elliott et al. [87] Jensen et al. [88]. La décantation couplée à la centrifugation permet également une alternative afin de séparer la phase aqueuse du *biocrude* [86].

La configuration des réacteurs joue un rôle important sur le contrôle des paramètres opératoires. On retrouve ici différentes configurations de réacteur comme les réacteurs tubulaires [85] permettant un contrôle efficace du temps de séjour. Les cuves parfaitement agitées permettent une homogénéisation rapide et un bon contrôle de la température [60], et permettent également d'éviter certains problèmes d'encrassement et de bouchage [95]. Enfin, des réacteurs à lit fixe peuvent être utilisés, si des catalyseurs hétérogènes sont utilisés, comme c'est le cas pour le procédé Catliq [86]. L'association de réacteurs en série suggérée par Elliott et al. [87] permet également une homogénéisation et un contrôle efficace de la température, avant injection dans un réacteur tubulaire permettant le contrôle

du temps de séjour. Cette configuration offre également l'avantage de récupérer certains organiques pouvant précipiter lors de la chauffe des algues, et faciliter la séparation entre la phase aqueuse et le *biocrude* en sortie de procédé.

Cependant, les difficultés techniques ne justifient pas à elles seules que le procédé ne se soit pas encore développé à l'échelle industrielle. En prenant l'exemple de *TDP (Thermal Depolymerisation Process)*, l'installation a dû fermer en raison d'une faible rentabilité [82]. La compétitivité des prix du pétrole, et l'investissement conséquent des installations, justifient des prix élevés des biocarburants, dont le *biocrude*, qui peinent à trouver une place sur le marché. C'est pourquoi le développement du procédé s'accompagne également souvent d'études technico-économiques afin d'étudier en amont différents scénarios économiques et convaincre de la pertinence du procédé à l'échelle industrielle [91], [98]–[100].

1.5. Potentiel économique de la liquéfaction hydrothermale pour la valorisation de résidus agroalimentaires

Les évaluations technico-économiques sont utilisées afin d'estimer le potentiel d'une technologie, et la comparer aux différents marchés actuels. Elle est souvent menée en amont du développement d'un procédé. Ces études sont souvent des aides à la prise de décision pour le choix d'une technologie, de la valorisation d'un gisement, ou afin de tester différents scénarios de valorisation. Dans cette partie, différents exemples de valorisation des résidus agroalimentaires sont exposés. Ensuite, le potentiel de la liquéfaction est discuté. Enfin, la gestion de la phase aqueuse produite sera également discutée.

1.5.1. Exemples de valorisation des résidus d'industries agroalimentaires

La valorisation des résidus se fait à la discrétion de l'entreprise. Comme mentionné précédemment, le choix d'une nouvelle technologie de valorisation et l'achat de nouveau matériel par une entreprise se justifie principalement par des économies ou des perspectives de profits. En 2013, l'ADEME recueille le témoignage de quelques entreprises sur les choix les ayant conduit à adopter de nouvelles méthodes de valorisation de leurs déchets [101]. Les résultats de ces études sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Exemples de valorisation des déchets par des industries agroalimentaires

Entreprise	Traitement initial	Actions prises	Economies (€·an ⁻¹)	Plus-values (€·an ⁻¹)	Réf
AGIS	Mise en décharge	Tri	+ 18 000 (sur mise en décharge)	+ 1000 (recyclage papier, carton)	[102]
		Compactage	+ 1 000 (sur le traitement des déchets alimentaires)		
BONDUELLE		Pressage	+ 36 000 (liées à la collecte)		[103]
ENTREMONT		Compactage	+ 3 000 (transport)		[104]

	Mise en décharge	Incinération	+1 700 (gestion de déchet)		
COCHONOU	Mise en décharge	Tri	+ 730 (sur la mise en décharge)	+ 570 (Recettes recyclage)	[105]
		Recyclage			
LOIC RAISON	Mise en décharge	Tri	+ 300 (sur la mise en décharge)	+ 1000 (Recettes recyclage)	[106]
		Recyclage			
McKEY	Incinération	Compostage	+ 15 000 (incinération)		[107]
PRIMEL	Mise en décharge	Tri	+ 9 000 (sur la mise en décharge)		[108]

Le coût de mise en décharge varie entre 113 et 154 €-tonne⁻¹ [102], [104], [105], et le coût du compostage de 90 €-tonne⁻¹. En choisissant des alternatives ou en minimisant les quantités produites (réduction de la teneur en eau, tri), les entreprises réalisent des économies importantes chaque année. De plus il apparaît préférable de gérer les déchets plutôt localement afin d'éviter les coûts de transport et de gestion élevés, en particulier lorsque les résidus sont humides.

En proposant des technologies capables de traiter des quantités significatives de déchets, et de valoriser les produits obtenus à un prix significatif, cela permet d'augmenter les recettes et la compétitivité des industries. L'objet des évaluations technico-économiques est donc d'identifier des technologies propices à la valorisation de certains résidus et d'estimer le coût de production ainsi que le coût de vente du produit obtenu, afin de le comparer aux voies de valorisation actuelles.

1.5.2. Evaluations économiques pour la production de carburant par liquéfaction hydrothermale

La liquéfaction hydrothermale a été évaluée à partir de plusieurs types de biomasses, dont les résidus lignocellulosiques [91], [109]–[114], les algues [115]–[120], des boues [98], [121] ou des résidus d'industries agroalimentaires [74], [122], [123].

La valorisation du *biocrude* se fait principalement sous forme de biocarburant, sous forme de fraction hydrocarbonées légères (naphta et diesel, à l'instar du pétrole), obtenus après hydrotraitement et/ou dans certains cas hydrocracking.

Magdelin et al. [113] ont également mis en évidence, lorsque cela est possible, l'intérêt économique de la génération de plusieurs produits (gaz combustible, biochar, chaleur, électricité). En raison de sa composition et de ses propriétés, le *biocrude* a également été envisagé comme substitut de bitume [124].

Dans le cadre de cette étude, on s'intéresse à la production de *biocrude* dans une optique de valorisation en carburant. Afin de comparer le potentiel de la liquéfaction, son prix minimum de vente est estimé. Il correspond au prix minimum nécessaire pour atteindre la rentabilité d'une installation dans le périmètre des hypothèses économiques considérées. Vendre sous cette valeur correspondrait à vendre à perte, au-delà signifie des gains pour l'entreprise. Ces valeurs sont souvent exprimées en $\$ \cdot L^{-1}$ [116], [123], [124], $\$ \cdot \text{gallon}^{-1}$, mais sont également exprimées, à l'instar des carburants traditionnels, en « équivalent gasoline », ou ramenées à la valeur de leur potentiel énergétique ; $\$ \cdot GGE^{-1}$ (Gallon Gasoline Equivalent) [91], [99], [116], [125], $\$ \cdot GJ^{-1}$, $\$ \cdot LGE^{-1}$ (Liter per Gasoline Equivalent) [111], $\text{€} \cdot MWh^{-1}$.

Historiquement, une majorité des études économiques ont porté sur le bois et les algues. La quantité mobilisable est importante ce qui a permis d'envisager le dimensionnement à l'échelle industrielle. Les productions considérées dans le cadre d'études technico-économiques sont indiquées dans le Tableau 3 :

Tableau 3 : Capacité des installations recensées dans les évaluations économiques du procédé de liquéfaction

Biomasse	Auteur	Année	Capacité de l'installation
Bois	Zhu et al. [91]	2014	2 000 tonnes M.S.jour ⁻¹
Bois	Kumar et al. [124]	2017	2 000 tonnes M.S.jour ⁻¹
Bois	Davidson et al. [125]	2019	2 205 tonnes M.S.jour ⁻¹
Bois + liqueur noire	Ong et al. [111]	2018	2 000 tonnes M.S.jour ⁻¹
Algues	Juneja et al. [126]	2017	3 478 kg.heure ⁻¹
Algues	Jones et al. [100]	2013	1 339 tonnes M.S.jour ⁻¹
Déchets et résidus	Haarlemmer et al. [123]	2018	1 tonne M.S.heure ⁻¹

Les capacités importantes considérées permettent d'amortir le coût initial élevé de l'installation et de réduire le prix minimum de vente. Cependant, le coût d'achat des biomasses lignocellulosiques et

algales est un facteur limitant et impacte significativement le prix minimum du *biocrude*. Albrecht et al. [127] ont par exemple montré qu'en faisant varier le coût des algues entre 0 et 1 200 \$·tonne⁻¹ le prix pouvait varier, suivant les souches d'algues entre 4 et 22 \$·gallon⁻¹ et entre 1,5 et 8 \$·gallon⁻¹. Même en intégrant le coût de production des algues dans le périmètre de l'étude, la culture peut représenter jusqu'à plus de la moitié du coût minimum du *biocrude* [126].

C'est pourquoi la valorisation des résidus d'industries agroalimentaires et des déchets, dont les coûts peuvent être nuls, voir négatifs si une entreprise est prête à payer pour se débarrasser de ses déchets, présente un intérêt tout particulier pour la production de carburant par liquéfaction hydrothermale. Haarlemmer et al. [123] ont en effet montré que la production de biocarburant à partir de résidus et de déchet pouvait devenir compétitive avec le prix du pétrole pour des *gate fee* entre -50 et -130 €·tonne_{M.S}⁻¹.

En conclusion, encore peu d'étude économique ont été réalisées sur la valorisation de résidus d'industries agroalimentaires, malgré son potentiel pour la production de *biocrude*. En choisissant des biomasses à valeur nulle ou dont on cherche à se débarrasser, il est possible de réduire son prix et se rapprocher de celui du pétrole. La capacité doit cependant être prise en compte et adaptée, de façon à gérer les quantités de résidus produites par les industries localement, afin d'éviter les coûts supplémentaires liés à la collecte, au transport et à la gestion.

Enfin, ces études présentent des cas optimisés pour la liquéfaction. Typiquement, la gestion de la phase aqueuse est intégrée dans ces études afin de limiter les coûts opératoires liés à son traitement. Différentes voies de valorisation sont discutées dans le paragraphe suivant.

1.5.3. Gestion de la phase aqueuse

La composition de la phase aqueuse est complexe et dépend essentiellement de la nature de la biomasse choisie ainsi que des températures opératoires. Ainsi, les résidus initialement riches en matériel lignocellulosique présenteront des concentrations plus importantes en acides organiques, cétones et composés phénoliques, alors que des résidus riches en protéines présenteront une phase aqueuse riche en composés azotés [128], [129]. Certains contaminants ont été identifiés et répertoriés dans une étude menée par D.C Eliott présentant les risques liés au déploiement de la liquéfaction hydrothermale à l'échelle industrielle [130]. Cette phase aqueuse peut être traitée par une installation d'épuration sur site ou envoyée en station collective, après accord et sous réserve que sa composition ne compromette pas le bon fonctionnement du réseau d'assainissement collectif [131], [132].

Les matières organiques présentes dans l'eau sont susceptibles de s'oxyder en consommant l'oxygène dissout dans l'eau pouvant conduire à une asphyxie de certains organismes aquatiques. Les DCO (demande chimique en oxygène) et DBO (demande biochimique en oxygène) sont des indicateurs mesurant respectivement la quantité de matériel oxydable et la quantité de matériel biodégradable et pouvant indiquer ou non le rejet des effluents en station ou dans le milieu naturel [133]. D'autres restrictions mentionnent également un pH modéré compris entre 5,5 et 8,5. Les rejets doivent également présenter un comportement assez stable sans risque de précipitations, de fermentations dans les vingt-quatre heures, et sans risque de provoquer des émanations inflammables. Plusieurs normes encadrent ces rejets, et peuvent varier d'un cas à l'autre selon l'usage et les législations [134].

Dans le cadre d'études technico-économiques sur la liquéfaction hydrothermale, la phase aqueuse peut directement être considérée comme déchet dont le coût est imputé au traitement en station, ou traitement de déchets dangereux, mais également peut être considérée comme source de carbone valorisable. D'un point de vue économique, un compromis entre la charge organique à traiter, et la production de produits d'intérêt permet souvent d'orienter le choix d'une valorisation plutôt qu'une autre.

1.5.3.1. Valorisation de composés d'intérêt

Lorsque les produits de conversion de la biomasse sont connus, on peut envisager la valorisation de composés spécifiques d'intérêt. Cette valorisation est à considérer dans le cas d'une production abondante de molécules d'intérêt à faible coût, ou de marché de niche pour la chimie fine. Les conditions de liquéfaction hydrothermale étant optimisées pour la production de *biocrude*, elles sont peu susceptibles de favoriser la production de molécules à forte valeur ajoutée dans la phase aqueuse. On retrouve cependant de façon récurrente du phénol issu de la décomposition des matériaux lignocellulosiques pouvant servir à la synthèse de polymères ou de précurseurs chimiques [143]. L'acide acétique également retrouvé dans les phases aqueuses des matériaux lignocellulosiques et des protéines peut servir à la synthèse d'intermédiaires chimiques, ou être utilisé tel quel en qualité de solvant [136]. Certains hétérocycles azotés sont également valorisables dans les secteurs agrochimiques ou pharmaceutiques [137]. Cependant, de nombreuses molécules sont dissoutes, en faible quantité, ce qui rend l'extraction coûteuse et la séparation difficile [138]. L'analyse de la composition de la phase aqueuse est cependant intéressante afin de vérifier la présence ou non de molécules à forte valeur ajoutée. La question de l'extraction se posera alors en fonction de son prix sur le marché.

1.5.3.2. Valorisation par digestion anaérobique

La digestion anaérobique peut être envisagée afin de récupérer une partie du carbone sous forme de dioxyde de carbone et de méthane pour la production d'hydrogène ou de chaleur. La phase aqueuse résiduelle est ensuite envoyée en traitement d'eaux usées [91], [110]. C'est une méthode souvent choisie en raison de son faible coût, permettant de transformer la charge organique en gaz combustible. L'efficacité de la digestion anaérobique reste cependant sensible à la température, ainsi qu'à la composition initiale des biomasses. Une étude menée par Posmanik et al. [139] a mis en évidence le potentiel de production de méthane par digestion anaérobique à partir de phase aqueuse issue de la liquéfaction hydrothermale de mélanges binaires et ternaires de carbohydrates, protéines et lipides. Ces essais ont révélé un potentiel méthanogène décroissant avec la température, et mis en évidence des effets inhibiteurs et/ou récalcitrants liés à la présence de certains produits de réaction. Les essais menés sur le mélange tertiaire montrent que si la récupération d'énergie se fait majoritairement dans le *biocrude*, la phase aqueuse représente une part non négligeable dans le bilan énergétique à 300 °C et 350 °C [139]. De long temps de latence sont observés lorsque la phase aqueuse est riche en composés azotés, suggérant un effet inhibiteur sur la méthanisation lié à la présence d'hétérocycles azotés. En parallèle, un plafond de conversion est rapidement atteint lorsque la phase aqueuse est issue de la liquéfaction des carbohydrates, suggérant cette fois la présence de récalcitrants. Plusieurs études mettent en avant les problèmes liés à la toxicité du phénol [140], des hétérocycles azotés [140], des aldéhydes [141] sur la valorisation de la phase aqueuse par digestion anaérobique. En amont de la digestion, des prétraitements tels que l'oxydation partielle de composés récalcitrants, l'adsorption ou l'extraction des polluants, peuvent être envisagés afin d'optimiser le rendement en méthane à partir de la digestion anaérobique de la phase aqueuse [138]. La sélectivité des inhibiteurs reste cependant un verrou du développement de ces prétraitements à plus large échelle.

1.5.3.3. Valorisation par gazéification hydrothermale

La valorisation de la phase aqueuse par gazéification hydrothermale permet de diminuer sa DCO et de produire un gaz combustible riche en CH_4 , H_2 , et CO_2 , pouvant être valorisé directement par combustion, ou servir au traitement des *biocrudes*. Le choix des conditions opératoires, ainsi que de certains catalyseurs dépendent des objectifs de traitement de la phase aqueuse.

Plusieurs études sur la gazéification hydrothermale de biomasse rapportées par Watson et al. [138] ont permis de montrer que l'ajout de sels alcalins tels que NaOH , K_2CO_3 , KHCO_3 et KOH favorisent la production d'hydrogène. Cette observation est soutenue par l'étude menée par Cherad et al. [142]

montrant une augmentation de la part d'hydrogène lors de la gazéification sous 600 °C de la phase aqueuse issue de la liquéfaction de micro-algues. L'effet de NaOH sur la conversion et le rendement en H₂ est d'autant plus important que la concentration en carbone de la phase aqueuse est élevée. On observe une augmentation de la production de H₂ de 0,021 mol·kg⁻¹ à 0,048 mol·kg⁻¹ lors de l'ajout de NaOH, et une efficacité de conversion plus importante passant de 51,9 % à 78,5 %. Cette observation est également partagée par Watson et al. [143] montrant que le NaOH reste un des meilleurs catalyseurs pour la production de H₂. La remédiation du carbone dissout reste cependant incomplète, surtout lorsque la solution est concentrée [142].

À des degrés différents, certains catalyseurs hétérogènes présentent un intérêt pour le traitement de la phase aqueuse et la remédiation du carbone. Leur réutilisation est également possible contrairement à l'utilisation de sels alcalins dont le recyclage est compliqué. Les catalyseurs Pt/AC (AC : *activated carbon*) et Ru/AC présentent de bons résultats pour la remédiation du carbone, avec une diminution jusqu'à 97,7 % de la valeur DCO de la phase aqueuse issue de la liquéfaction des micro-algues pour Ru/AC [143]. En parallèle, le charbon actif et le NaOH présentent les meilleurs taux de remédiation de l'ammoniac. Marrone et al. [144] montrent également que 62 % à 64 % du carbone présent dans la phase aqueuse issue de liquéfaction de micro-algues est transformé dans le gaz, principalement sous forme de CH₄ à l'aide catalyseurs Ru/C. Un catalyseur Nickel de Raney est également utilisé, principalement pour éviter l'empoisonnement du catalyseur au ruthénium par des composés soufrés. La transformation s'opère cependant à 350 °C et des conversions plus importantes peuvent être attendues lors du passage en supercritique permettant une meilleure transformation du carbone dissout. Elliott et al. [145] ont également montré l'efficacité du catalyseur Ru/C, sur la remédiation de phase aqueuse issue de la liquéfaction de résidus de raisin. On observe une diminution de près de 99,8 % du DCO, sous le seuil des 150 mg·kg⁻¹. Les catalyseurs à base de Ruthénium montrent des résultats encourageants pour la remédiation du carbone dissout. Son rendement limité en H₂, peut cependant être amélioré lorsqu'il est conjointement utilisé avec un catalyseur favorisant la production de H₂, comme c'est le cas pour les catalyseurs au nickel [143].

1.5.3.4. Valorisation par recyclage

Dans le cas d'un procédé continu, la phase aqueuse peut être réinjectée grâce à une boucle de recirculation en amont du réacteur. C'est le cas pour les biomasses lignocellulosiques pour lesquelles des concentrations supérieures à 10 %-15 % de matière sèche sont difficilement atteignables en raison des limites physiques des pompes. Cela permet à la fois d'économiser de l'eau propre en entrée de procédé, mais également de limiter les quantités rejetées, ainsi que les coûts liés au traitement [146]. Un recyclage de 90 % est souvent considéré dans le cas de biomasse lignocellulosique. Le recyclage

permet de plus, de concentrer la phase aqueuse en carbone et composés azotés, et d'augmenter le rendement en huile, comme cela a pu être montré pour les résidus de distillerie ou les drêches de cassis [43], [147]. Une fraction plus légère de *biocrude* est produite à partir de la condensation et la réaction de certains composés légers lors des différents recyclages. Cette valorisation dépend cependant du taux initial d'humidité de la biomasse et n'est pas adaptée pour des biomasses ayant une forte humidité initialement.

1.5.3.5. Valorisation pour la culture d'algues et de bactéries pour la liquéfaction hydrothermale

Afin de limiter le coût lié à la gestion de la phase aqueuse, celle-ci peut être utilisée pour la culture d'organismes pouvant être, à posteriori, utilisés pour la production de carburant par liquéfaction hydrothermale. Cette voie permet d'éviter l'envoi de la phase aqueuse en station, mais permet également la culture de matériel souvent choisi pour son fort contenu lipidique. On reporte par exemple la culture de levure oléagineuse, la culture de souche bactérienne [148] et la culture de micro-algues. Près de 70 % de l'azote initialement présent dans les algues se retrouvent dans la phase aqueuse. Cette valorisation peut être précédée par une étape de gazéification hydrothermale catalytique afin de diminuer la charge d'ammoniac inhibiteur de la culture [143] ou une digestion anaérobie partielle afin de récupérer une partie du carbone sous forme de dioxyde de carbone et de méthane, et concentrer la phase restante en azote pour la culture des souches suivantes.

Cependant intégrer ces étapes intermédiaires reste coûteux et impacte le prix finale de l'huile produite [149] (Figure 11).

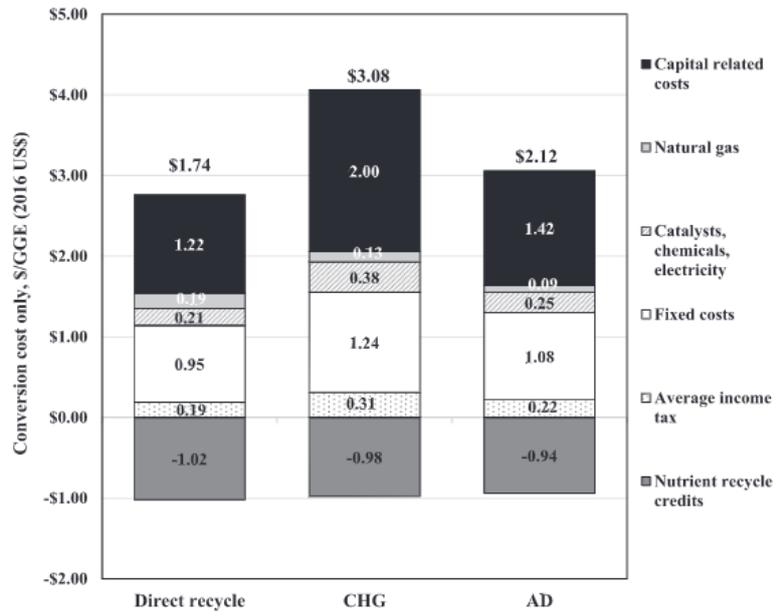


Figure 11 : Impact du prix de chaque voie de valorisation (d'après [149])

1.6. Transformation des résidus

1.6.1. Transformation des constituants

Afin de comprendre le potentiel des résidus à partir de leur composition sous l'effet de la température, la réactivité des constituants modèles a été étudiée dans la littérature.

1.6.1.1. Cellulose

La cellulose est un biopolymère constitué d'un enchaînement régulier de monomères de glucose de formule $C_6H_{10}O_5$. Ces blocs sont reliés entre eux à l'aide de liaisons glycosidiques β -O-4. Au cours de l'hydrolyse, ces liaisons sont rompues libérant ainsi différents oligomères (cellobiose, cellotriose, cellotetraose, cellopentaose, cellohexaose) et monomères (glucose, fructose) [150] pouvant réagir à travers des réactions de fragmentation, conduisant à la formation d'oligomères à plus faible degrés de polymérisation, des aldéhydes ou des cétones (favorisées en milieu alcalin) [8], ou des réactions de déshydratation conduisant entre autre à la production de dérivés furaniques (favorisées en milieu neutre ou acide). Le degré de polymérisation initial joue directement sur la conversion de la cellulose, et l'on observe une dissolution complète après plusieurs étapes de dépolymérisation [151].

Expérimentalement, la cellulose microcristalline [152]–[155], les papiers filtres [152], [156] ou la cellulose de coton [157] ont été utilisés comme composés modèles afin d'étudier la décomposition de la cellulose en eau sous critique.

Une décomposition de la cellulose suivant une loi cinétique de premier ordre ou pseudo premier ordre a été rapportée par plusieurs études, avec des énergies d'activation de $220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [152], $225 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [151], $163 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [154], ou entre $53,3$ et $90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [157].

Les énergies d'activation plus faibles, obtenues par Abdullah et al. [157] ($53,3$ et $90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) peuvent en partie s'expliquer par la température maximale d'étude plus faible ($270 \text{ }^\circ\text{C}$ contre $300 \text{ }^\circ\text{C}$ [158], [154] et $319 \text{ }^\circ\text{C}$ [151]). Sasaki et al. [150] ont en effet montré que pour des températures supérieures à $300 \text{ }^\circ\text{C}$, l'hydrolyse de la cellulose microcristalline est complète contrairement à $280 \text{ }^\circ\text{C}$ où les réactions se passent plutôt de façon hétérogène en surface de particule, et prioritairement sur les régions moins cristallines et donc plus facilement hydrolysables.

D'autre part, le calcul du taux de conversion est défini différemment selon les études, pouvant s'effectuer par le suivi de la cristallinité, l'analyse infrarouge, la diffraction par rayon X, le degré de

polymérisation du résidu solide [153], [157], ou encore par la concentration de carbone dissout en phase aqueuse [154] pouvant biaiser l'estimation de l'avancement. Enfin, l'étude menée par Mochiduzki et al. [152] a montré pour des vitesses de chauffe entre 2 et 5 °C·min⁻¹ qu'une vitesse plus importante diminuait l'énergie d'activation de la réaction passant de 233 à 225 kJ·mol⁻¹, suggérant ainsi que le choix du réacteur peut également influencer la vitesse de réaction.

Les travaux de Sasaki et al. [155], [159] sur la décomposition de la cellulose en eau sous et supercritique ont mis en évidence que la décomposition de la cellulose microcristalline ne répondait pas au même modèle cinétique dans ces domaines. Contrairement à ce qui est observé en milieu sous critique, l'hydrolyse de la cellulose est plus rapide que la décomposition des produits d'hydrolyse en milieu supercritique, favorisant la production de monomères sous de hautes températures et de faibles temps de réaction. Pour des températures inférieures à la température critique de l'eau, l'hydrolyse de la cellulose se fait en milieu hétérogène et en surface des particules, limitant la cinétique de décomposition.

Les transferts de matière pouvant limiter la cinétique chimique sont modélisés en considérant le volume de la particule en fonction du temps. Ce modèle de grain représentant la particule est intégré au modèle cinétique, dont l'ordre de la réaction est inférieur à 1 (n=0,6). Pour la décomposition de la micro cellulose en milieu sous critique, l'énergie d'activation de la décomposition de la cellulose est estimée à 145,9 kJ·mol⁻¹ [159]. Yang et al. [153] rapportent également une cinétique de décomposition d'ordre 0,6 sur différentes celluloses à la cristallinité différente et sous étude batch (vitesse de chauffe : 19°C·min⁻¹). Les énergies d'activation trouvées entre 200 °C et 245 °C et 245 °C et 275 °C étaient respectivement 226 kJ·mol⁻¹ et 423 kJ·mol⁻¹.

Enfin, la décomposition de la cellulose est favorisée en milieu acide. Xiang et al. [160] ont en effet montré que l'acide sulfurique, moyennant une concentration suffisante, peut décomposer les fibres de cellulose, et la diluer, sous forme de gel en milieu aqueux. Ainsi solubilisée, la cellulose réagit à plus faible température. Mok et al. [156] rapportent ainsi une énergie d'activation de 144 kJ·mol⁻¹ pour la décomposition de la cellulose en présence d'acide.

Il semble donc que l'hydrolyse de la cellulose se fasse de manière hétérogène, en surface de particule, sous des conditions sous critiques. Cependant, il semble également pour des études menées en batch avec une vitesse de chauffe et un temps de palier de quelques minutes, qu'un modèle de décomposition suivant une loi de premier ordre convienne.

1.6.1.2. Hémicellulose

L'hémicellulose est un polymère ramifié, majoritairement constitué d'oses, en particulier de pentose, et également parfois des acides galacturoniques. Différents polyosides font également partie de la famille des hémicelluloses, tels que le xylane, le glucomannane, et l'arabinoxylane.

Selon l'origine des biomasses, la concentration et la nature des hémicelluloses varient. À titre d'exemple, les résidus de céréales présentent une plus grande concentration d'arabinoxylane que le bois de feuillu, plus riche en xylane [161].

Le xylose est généralement un des monomères que l'on retrouve le plus fréquemment dans les biomasses contenant des hémicelluloses. Le suivi de la décomposition du xylane, constitué de monomères de xylose, est donc souvent choisi afin d'étudier la décomposition de l'hémicellulose en liquéfaction hydrothermale [162], [163]. La structure hétérogène de l'hémicellulose en fait un polymère peu cristallin à l'inverse de la cellulose. Les études menées sur sa décomposition sont menées dans des conditions plutôt douces, typiquement pour des températures variant entre 150 °C et 190 °C [162]–[164] et pour des temps de séjour variant entre 0 et 6 heures [162]–[164]. Un rendement maximal de 73 % en oligomères et monomères est rapporté par Mittal et al. [162] pour un temps de réaction de 3 heures. En augmentant la température, le temps de réaction pour lequel nous obtenons des fractions maximales d'oligomères diminue [163].

Plusieurs études rapportent la décomposition de l'hémicellulose en milieu homogène, répondant à une cinétique de décomposition de premier ordre. L'hémicellulose subit des réactions successives au cours desquelles des oligomères, des monomères (xylose, arabinose, glucose, galactose, rhamnose) [162]–[164] et des acides sont relâchés, lesquels peuvent de nouveaux réagir pour former respectivement des monomères ou des produits de décomposition tels que le furfural [162], [163].

Grénman et al. [164] ont estimé une énergie liée à la solubilisation de l'hémicellulose en phase aqueuse de 135 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Mittal et al. [162] rapportent des énergies de décomposition du xylane en xylooligomère, de xylooligomère en xylose et de xylose en furfural respectivement de 112 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 95,8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et 115,9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La solubilisation se fait d'autant plus facilement que le degré de polymérisation devient faible.

Nabarlatz et al. [163] rapportent des énergies d'activation pour la dépolymérisation en oligomères de 127,3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et 251,7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ selon la nature des hémicelluloses. Cette différence de réactivité pour les différentes hémicelluloses issues d'épi de maïs se retrouvent également dans l'étude de Garrote et al. [165]. Pour des températures allant de 145 ° à 190 °C, près de 90 % des hémicelluloses

étaient susceptibles de réagir, et de se décomposer en oligomères. Mittal et al. [162] avait également observé des différences de réactivité selon l'accessibilité de la biomasse, entre l'hémicellulose issue du bois d'érable ou de peuplier en raison des transferts de masse à l'interface solide liquide.

Les dépolymérisation en xylose, puis en furfural présentent des énergies d'activation respectives de $119 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $106 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [163] selon le monomère obtenu (xylose et arabinose), et $122,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $125,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la transformation en furfural. Cela confirme les observations de Mittal, où les premières étapes de dépolymérisation restent des étapes limitantes dans le processus de transformation de l'hémicellulose. L'étude de Garotte et al. [165] va également dans ce sens avec des énergies d'activation de $130 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la décomposition du xylane en xylooligomères, contre $109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la décomposition du xylose en furfural et $117 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la décomposition du furfural, pour une concentration de 8 % de matière sèche.

La dépolymérisation de l'hémicellulose, et la production de monomères semblent peu impactées par l'acidité du milieu ainsi que la concentration en matière sèche [165], cependant ces paramètres semblent jouer sur la dégradation de la transformation des monomères en furfural.

L'hémicellulose semble donc se solubiliser sous des conditions hydrothermales douces, pour lesquelles le maximum de la production d'oligomères est atteint pour des températures inférieures à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ en l'espace de quelques minutes à quelques heures selon la température. La dégradation de l'hémicellulose se fait en plusieurs étapes successives semblant répondre toutes à des réactions de premier ordre, dont l'étape limitante serait la première étape de dépolymérisation.

1.6.1.3. Lipides

Les triglycérides représentent la forme la plus répandue de lipides. Au cours de leur hydrolyse, les liaisons reliant les acides gras à la molécule de glycérol sont successivement rompues libérant trois acides gras et une molécule de glycérol.

L'hydrolyse des triglycérides est souvent modélisée par une succession de réactions de premier ordre, conduisant à la formation de trois acides gras que l'on retrouve dans la *biohuile* et d'une molécule de glycérol en phase aqueuse. L'hydrolyse des triglycérides est initiée dès $250 \text{ }^\circ\text{C}$ et complète en l'espace de quelques minutes sous $300 \text{ }^\circ\text{C}$ [166]–[168]. Milliren et al. [167] rapportent des énergies d'activation pour les ruptures d'un acide gras avec la molécule de glycérol de $90,26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Des valeurs similaires ont été rapportées par Alenezi et al. [168] pour la première et troisième séparation des acides gras avec le glycérol.

Il semble exister un effet autocatalytique lié à la libération des acides gras, pouvant favoriser l'hydrolyse des triglycérides [168].

Les acides gras produits sont relativement stables sous 300 °C. Bian et al. [169] rapportent par exemple que la conversion de l'acide palmitique sans catalyseur suivait une réaction de premier ordre dont l'énergie d'activation est estimée à 320 kJ·mol⁻¹. Lorsque la réaction est catalysée sur charbon actif, l'énergie d'activation diminue pour la conversion de l'acide palmitique pouvant atteindre 125 kJ·mol⁻¹.

Les acides gras peuvent être transformés par des réactions de décarboxylation pour la production d'alcanes, d'alcènes ou de cétones. Cette transformation s'opère à plus haute température, et peut être facilitée à l'aide de catalyseurs alcalins, oxydes métalliques ou zéolithes. La décarboxylation permet entre autres de diminuer la concentration en oxygène, et augmenter le ratio H/C du produit obtenu.

Cependant, la réactivité n'est pas la même selon les acides gras produits. Robin et al. [170] montrent que les proportions d'acides gras, d'oligomères et de composés lourds obtenues sous 300 °C et 350 °C varient pour des huiles de tournesol, de palme et de lin. Des essais complémentaires sur des composés modèles mettent en évidence que les acides gras avec le nombre le plus important d'insaturations (linoléique et linolénique) présenteront plus de chance de polymériser et de former des oligomères que les acides oléique, palmitique ou stéarique. Fu et al. [171] ont mis également en évidence cet effet d'insaturation, l'acide oléique étant converti à 80 % contre 20 à 25 % de conversion atteint pour l'acide palmitique sous les mêmes conditions (400 °C, catalyseur au charbon actif).

1.6.1.4. Protéines

Les protéines sont des polymères que l'on retrouve dans de nombreux résidus d'industries agroalimentaires, en particulier dans les résidus issus d'animaux. Elles sont constituées d'un enchaînement de différents acides aminés reliés entre eux par des liaisons peptidiques.

Au cours de la montée en température, les protéines forment des agrégats dont les liaisons peptidiques sont progressivement hydrolysées, libérant ainsi différents acides aminés avec des degrés de polymérisation différents. Des polypeptides comme l'albumine de sérum de bovin (BSA) [172], [173] ou la protéine de soja [174], [175] ont été utilisés comme composés modèles des protéines.

Abdelmoez et al. [173] montrent que la BSA est presque entièrement convertie en une minute sous 300 °C, et atteint près de 80 % de conversion sous 200 °C au bout de 15 minutes, relâchant plusieurs

acides aminés réagissant à leur tour, dont la concentration maximale est atteinte en l'espace de quelques minutes sous 300 °C. Un rendement maximal en acides aminés est également atteint par Rogalinski et al. [172] sous 290 °C en l'espace de 65 secondes. La dégradation des composés modèles de protéines semblent répondre à une transformation cinétique de premier ordre [172] ,[192]. Sheenan et al. [175] rapportent une énergie d'activation pour la solubilisation des protéines, de $56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Sous l'effet de la température et du temps de réaction, les acides aminés sont principalement convertis par des réactions de décarboxylation en CO_2 et amines, et par désamination en acides carboxyliques et ammoniac [8]. Li et al. [176]rapportent que la décomposition des acides aminés semble répondre à une cinétique de premier ordre. Suivant les acides aminés, les énergies d'activation correspondant à leur décarboxylation respective peuvent varier de 125 à $207 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette différence de réactivité avait également été suggérée dans les travaux de Rolanski et al. [172] où certains acides aminés semblaient plus stables que d'autres sous les mêmes conditions opératoires. Changi et al. [45] rapportent également une valeur proche pour la décomposition de la phénylalanine, avec une réaction de premier ordre avec une énergie d'activation égale à $144 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1.6.1.5. Lignine

La lignine est un biopolymère irrégulier, composé d'une succession de monomères liés entre eux que l'on trouve dans la nature, en particulier dans le bois. On peut également en retrouver dans les résidus d'industries agroalimentaires, en particulier dans ceux de pressage contenant des graines, noyaux ou branches [61], [79]. On en observe dans une moindre mesure dans certains résidus céréaliers (son de blé, drêches de brasserie, ...). Il n'existe pas de lignine « référence » puisqu'elle est nécessairement modifiée lors de son extraction de la biomasse lignocellulosique. La lignine peut donc être représentée à partir de certains monomères obtenus après dépolymérisation de la lignine native, tels que le guaiacol [61], [177]–[179], le catéchol [180], ou des composés mono et dimériques comme la vanilline, le benzène, ou le 2.2 bisphénol [181]. Elle peut également être isolée à partir de la biomasse grâce à différentes techniques (solvolysse organique, résidu de procédé papetier : lignine Kraft ou lignine sulfonate, pyrolyse, traitement acide ou enzymatique) [182], permettant l'élimination des autres carbohydrates et d'obtenir un résidu concentré en lignine. Cette diversité de traitement et l'absence de standard conduit à une diversité importante de lignines, pouvant avoir des réactivités et des comportements différents.

De nombreuses études se sont intéressées à la dépolymérisation de la lignine pour la production de polymères ou de monomères ayant un intérêt pour la synthèse chimiques ou la production de résine

[183]. Généralement, la production de monomères semble favorisée pour de hautes températures et de faibles temps de séjour [179], [184], [185].

La lignine se compose principalement de liaisons éthers C-O-C et de liaisons C-C reliant les noyaux aromatiques [93], [182], avec les liaisons β -O-4 pouvant représenter jusqu'à 60 % des liaisons selon la nature de la lignine (Figure 12):

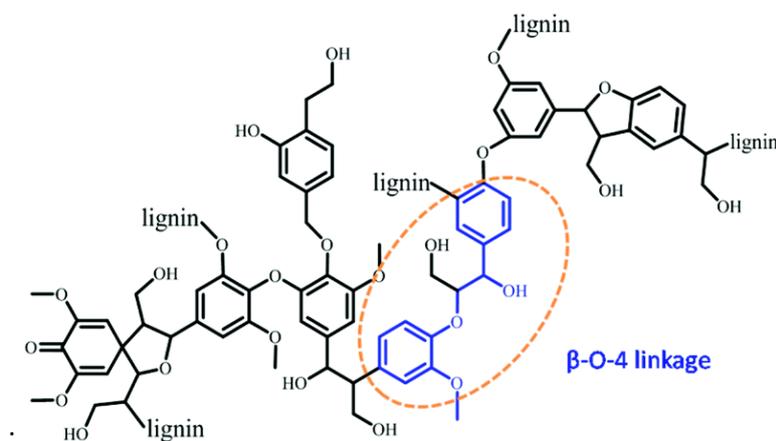


Figure 12: Représentation structurale de la lignine (adapté de [186])

Une dépolymérisation efficace de la lignine passe donc par la destruction de ces liaisons, permettant la production d'oligomères et de monomères. Young et al. [179] rapportent une cinétique de décomposition de la lignine alkali rapide (quelques secondes sous 300 °C). L'énergie d'activation est estimée à $43 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Zhang et al. [187] estiment une décomposition rapide de la lignine kraft. Ces réactions semblent suivre une loi d'Arrhenius de premier ordre. Cependant, des différences de rendements selon la nature de la lignine sont observées. Les *biohuiles* produites présentent indépendamment de la nature de la lignine, une composition riche en composés phénoliques tels que, le guaiacol [184], [187], les dérivés phénoliques comportant des groupes méthyles et éthyles [187], ou la vanilline [184], [185], [187]. Abad-Fernandez et al. [184] ont étudié la transformation de la lignine sous des liquéfactions très rapides (50-5000 ms) entre 300 °C et 400 °C. La production de monomères est favorisée pour de hautes températures (400°C) et de très courts temps de séjour (100 ms), la production diminuant pour des temps de séjours plus longs. Cette diminution, due à la polymérisation de composés monomériques, a lieu après le pic de production pour toutes les températures. La production de monomères, n'est pas seulement limitée par la condensation de composés monomériques à l'origine de char secondaire, mais également par la décomposition de la lignine. Le rendement maximal en monomères est de 40 % sous 400 °C et 100 ms contre 10 % à 300 °C sous 2000 ms, suggérant que sous des conditions moins sévères, la lignine devient plus récalcitrante.

Les premières étapes de dépolymérisation sont donc très rapides, augmentant le degré d'insaturation de la lignine d'origine. Due à sa structure complexe pouvant créer un « effet cage », de nouvelles liaisons C=C plus résistantes peuvent apparaître lors de la chauffe [182], rendant de fait la lignine plus résistante à la température.

Dans une optique de conception et de développement de réacteur, il est donc pertinent de travailler sur de la lignine native, et donc de la biomasse réelle afin de rendre compte des éventuels problèmes de résistance à la température, ou de formation de *biochar* rencontrée pour des temps de séjour de quelques minutes.

1.6.2. Modèle de prédiction des rendements

Les résidus d'industries agroalimentaires présentent des compositions très hétérogènes à l'origine de comportements différents. Comme nous l'avons vu les concentrations biochimiques jouent un rôle majeur sur la décomposition de la biomasse, la température optimale de production de *biocrude* mais également la répartition des différents produits. Cependant, si ces informations sont nécessaires afin de comprendre la logique de décomposition, elles ne sont pas suffisantes afin de prédire les rendements massiques des produits attendus pour une biomasse.

Plusieurs études ont évalué de la façon suivante la contribution de chaque composé à la production de *biocrude* [39], [188], [189]:

Lipides>>protéines>cellulose>hémicellulose>Lignine

Afin de déterminer le potentiel de production de *biocrude* à partir d'une biomasse, des modèles additifs développés à partir de résultats expérimentaux sur les différents constituants de la biomasse peuvent être développés. Dans ce cas, les rendements sont souvent étudiés à température et temps de séjour fixés. L'étude sur ces fractions seules n'est pas suffisante, en raison des nombreuses interactions pouvant impacter le rendement en *biohuile* [40], [60].

La prise en compte des interactions entre les différents composés modèles dans les rendements permet d'améliorer la capacité prédictive des modèles. C'est notamment le cas dans le modèle développé par Déniel et al. [61] à partir de résultats expérimentaux sur les composés modèles. Le rendement de *biohuile* à partir de drêches de cassis est prédit à 1 % près à l'aide de modèles quaternaires [61]. Le modèle semble cependant présenter des limites dès lors que la biomasse présente une concentration faible en lignine et forte en carbohydrates. Des essais sur des résidus de cantines ont été menés par Aierzatiet al. [38], et ont servi à établir un modèle de prédiction de *biocrude*

prenant en compte la composition de la biomasse, la température d'étude ainsi que le temps de palier. Le modèle affiche une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux, et prédit également près de sept résultats de la littérature sur la prédiction de rendements en *biocrude* dans un intervalle de confiance de 10 %.

De manière générale, les modèles de prédiction additifs sont bien corrélés avec les valeurs expérimentales utilisées dans le cadre des études, mais souffre d'un manque de robustesse dès lors que les conditions opératoires sont modifiées (température, temps de palier, configuration du réacteur, vitesse de chauffe, ...).

D'autres modèles prédictifs de type cinétique ont permis de prédire les rendements des produits en fonction de plusieurs températures et temps de séjour. Plusieurs études ont montré la pertinence de ce type de modèle sur la prédiction des rendements aussi bien en liquéfaction isotherme qu'en liquéfaction flash [190], [191].

À l'inverse des modèles additifs, ils sont développés à partir d'une composition fixe. Cependant, la modélisation de la biomasse à partir de ses composés modèles permet d'établir des modèles en intégrant la composition comme paramètre variable. Plusieurs modèles ont été développés pour la prédiction de rendements en *biohuile* des micro-algues [192]–[194] en raison de leur concentration variable en carbohydrates, lipides et protéines.

La prédiction de la quantité *biohuile* à partir de la composition d'une biomasse présente généralement de bons résultats indépendamment du choix de méthode. Cependant, la difficulté reste de proposer un modèle à la fois robuste à la composition des biomasses, indépendant des conditions opératoires (température, pression, vitesse de chauffe) pouvant également prédire les rendements d'autres produits de liquéfaction que le rendement en *biohuile*.

De plus, il semble que l'utilisation de composés modèles entraîne un léger biais conduisant parfois à une légère sous-estimation du rendement en huile et une sur estimation du rendement en char dans le cas des modèles additifs, probablement dû à la différence de réactivité entre la biomasse réelle et les composés modèles [40], [61], [193]

L'utilisation du modèle cinétique semble pertinente pour prédire les rendements indépendamment des températures et des temps de séjour considérés. Cependant les études prennent rarement en compte l'ensemble des composés modèles pouvant représenter les résidus d'industries agroalimentaires, à savoir les protéines, les lipides, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Les études cinétiques ont montré de bons résultats à la fois pour prédire des rendements en liquéfaction

isotherme et flash, cependant les réacteurs possèdent une capacité restreinte (quelques ml), et l'impact de la configuration du réacteur y est rarement évoqué.

1.6.3. Enthalpie de réaction de la liquéfaction hydrothermale

La liquéfaction hydrothermale est une somme de nombreuses réactions ayant lieu en parallèle et en série. Cependant, très peu de données sont aujourd'hui disponibles sur les propriétés thermodynamiques, en particulier concernant les enthalpies de réaction de la liquéfaction hydrothermale. Cette enthalpie de réaction correspond à l'enthalpie résultante de toutes les réactions ayant lieu au cours de la liquéfaction. Cependant, plusieurs études abordent ce sujet, souvent pour des températures inférieures à 300 °C (domaine de la carbonisation hydrothermale). L'objet de cette partie est de présenter les méthodes employées et les résultats obtenus.

1.6.3.1. Estimation de l'enthalpie avec la loi de Hess

Cette enthalpie de réaction peut être calculée à partir de la loi de Hess pour une température T donnée :

$$\Delta H_{r(T)}^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i(T)}^0 \quad (1)$$

- ν_i : Coefficients stœchiométriques du réactif (>0) ou du produit (<0) i
- $\Delta H_{f,i(T)}^0$: Enthalpie de formation standard de chaque composé i à température donnée (J)
- $\Delta H_{r(T)}^0$: Enthalpie de réaction standard à température donnée (J)

Les enthalpies de formation de la biomasse et des produits de liquéfaction restent inconnues. Cependant, il est possible de les calculer à partir de leur pouvoir calorifique, correspondant à l'énergie de combustion du composé considéré, ainsi qu'aux enthalpies de formation des produits de combustion. Cette méthode permet ainsi, à partir de l'analyse de la composition atomique des composés et leur pouvoir calorifique, le calcul de l'enthalpie de réaction.

Cette méthode de calcul est utilisée pour l'estimation des enthalpies de carbonisation hydrothermale de biomasses [195]–[197]. Les réactions de carbonisation de la biomasse sont reportées majoritairement exothermiques, avec des enthalpies de réaction calculées par la loi de Hess, pouvant varier entre 0 MJ·kg⁻¹ et -5,4 MJ·kg⁻¹ [198].

La comparaison relative des enthalpies d'une biomasse à l'autre reste cependant très limitée par le choix des conditions opératoires et de la prise en compte de tous les produits dans le bilan. Le calcul de l'enthalpie reste sensible aux erreurs de rendement et de mesure. Une erreur de 5 % dans la mesure du carbone dans le résidu solide se traduit ainsi par une erreur de $0,3 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ dans le calcul de l'enthalpie de réaction [197]. De plus, la prise en compte de l'énergie des composés dissouts dans l'eau reste un paramètre limitant de la précision de cette méthode. Une analyse exhaustive de sa composition et de son pouvoir calorifique reste un défi, ce qui génère de nouvelles incertitudes limitant la précision du calcul. Sa composition peut être cependant déduite par différence avec la composition des autres produits [195]. Elle peut également être modélisée à partir de l'analyse des principales molécules organiques diluées [197]. De plus, l'analyse de l'eau comme produit de réaction est rarement pris en compte dans les bilans de masse, bien que sa formation semble contribuer à l'exothermicité totale de la réaction [197].

Aucun consensus n'est établi sur la caractérisation des organiques dissouts ou la prise en compte de tous les produits de réaction, ce qui rend difficile la comparaison d'une étude à l'autre. Cependant, ces mesures soulignent que la carbonisation hydrothermale est majoritairement exothermique sous réserve d'atteindre des conditions suffisantes de température et de temps de séjour. De plus, l'analyse du résidu par analyse élémentaire permet d'observer que plus on favorise les réactions de décarboxylation et de déshydratation, plus on observe un comportement exothermique.

Au cours de la carbonisation hydrothermale, l'analyse du résidu solide indique qu'il y a perte de molécules de H_2O , des réactions de déshydratation ont donc lieu [196], [197]. En milieu acide, elles sont favorisées, permettant d'obtenir des produits à plus grand pouvoir calorifique, et des enthalpies de réaction plus importantes [196]. On observe une désoxygénation et une déshydratation plus importantes entre $180 \text{ }^\circ\text{C}$ et $220 \text{ }^\circ\text{C}$, et pour des temps de séjour plus longs [197].

Cependant, les mesures permettant le suivi en ligne de la température et de la puissance de chauffe fournie au réacteur permettent une meilleure précision dans l'évaluation de l'enthalpie de réaction globale, avec des variations moins importantes [198].

1.6.3.2. Estimation avec un calorimètre

La calorimétrie à balayage différentiel (*Differential Scanning Calorimetry* ou *DSC*) permet de suivre les variations de chaleurs entre un échantillon à analyser et une référence. Elle permet entre autres de déterminer les températures de transition de phase, de transition vitreuse et les chaleurs de réaction. Elle est utilisée notamment pour la caractérisation des transformations des polymères dont

la méthode, le principe, l'appareillage, l'étalonnage ainsi que la préparation des échantillons sont normés [199]. Deux méthodes sont utilisées :

- La méthode de compensation de puissance.

L'échantillon et la référence sont soumis à même température. Les variations de puissance fournie, sous même consigne de température, à la référence et à l'échantillon, sont enregistrées en fonction de la température ou du temps.

- La méthode de flux de chaleur.

L'échantillon ainsi que la référence sont placés sous même température. Ce sont ici les flux de chaleurs émis ou absorbés par l'échantillon qui sont mesurés.

La description et la comparaison de plusieurs dispositifs permettant les analyses de la transformation de résidus d'industries agroalimentaires sont décrits ici [200]. La pression maximale atteignable par ces dispositifs limite cependant la température atteignable et les quantités de biomasses pouvant être traitées.

Le profil thermique de plusieurs biomasses par analyse DSC ont été étudiés. Les quantités analysées sont de l'ordre du milligramme [198], [201]–[203] , et les températures d'études couvrent en grande partie le domaine de carbonisation de la biomasse, avec l'étude de Ibbett et al. [203] présentant des résultats jusqu'à 320°C.

Dans ces études, l'échantillon est comparé à une référence, souvent prise ici comme de l'eau déionisée. Trois méthodes sont recensées afin de faire le blanc. La première consiste à comparer au cours d'un même essai les variations entre un creuset contenant un échantillon et un autre contenant l'eau ajouté à l'échantillon. La seconde consistant au cours de deux essais à comparer ces mêmes échantillons à un creuset vide. La troisième méthode à utiliser le recuit comme référence :

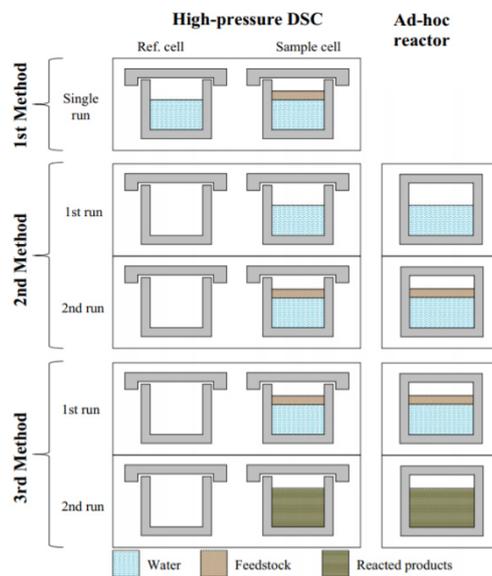


Figure 13 : Méthodes de blanc pour les essais en DSC (d'après [198])

Dans le cadre de l'étude menée par Ibbett et al. [203], deux pics exothermiques ont été enregistrés pour la paille de blé pour des températures inférieures à 280 °C au cours de la montée en température. La mesure sur des échantillons de paille de blé respectivement enrichis et appauvris en hémicellulose ont permis de mettre en évidence que l'hémicellulose est à l'origine de dégagement de chaleur que l'on observe dès 184 °C en milieu aqueux, dont le pic est atteint vers 223 °C. Le second pic atteint à 281 °C est attribué à la présence de cellulose, plus cristalline.

La cellulose montre également un dégagement thermique dans l'étude de Pecchi et al. [202]. Un pic est observé après dix minutes de temps de réaction sous 250 °C. Cette observation reste cohérente avec le pic observé par Ibbett et al [203]. La décomposition de la cellulose étant plus lente à 250 °C qu'à 280 °C, un temps plus long est nécessaire pour sa transformation et observer de la chaleur dégagée inhérente à cette transformation. On observe également que de la chaleur est dégagée dès 173 °C pour le bois et le digestat en raison de la présence de composés amorphes, dont l'hémicellulose.

Pour des températures croissantes, on observe des dégagements exothermiques plus intenses et plus courts. Cependant les valeurs mesurées de chaleurs de réactions sont très proches, suggérant bien que sous une température et un temps suffisant, les réactions exothermiques sont complètes pour la cellulose. C'est aussi le cas pour le bois et le digestat testés sous cette méthode, puisque les réactions semblent être amorcées à plus basse température que pour la cellulose, et leurs réactions exothermiques plus rapides.

Il semble que la cellulose et l'hémicellulose soient à l'origine de ces dégagements de chaleur. En raison d'une teneur plus faible en matériel cellulosique, les digestats présentent donc une enthalpie de réaction moins forte que pour le bois ou le sucre (Tableau 4).

Tableau 4 : Enthalpies de réaction mesurées à l'aide d'un calorimètre

Biomasse	Température	Enthalpie de réaction (MJ·kg ⁻¹)	Référence
Cellulose	240 °C -260 °C	- 1,06 ; - 1,07	Funke [201]
Bois	240 °C -260°C [201], 250°C [202]	- 0,76 ; - 0,64	Funke [201], Pecchi [202]
Cellulose	250°C	-0,88	Pecchi [202]
Digestat	250°C	- 0,25	Pecchi [202]
Bois de saule	320°C	- 0,33	Ibbett [203]
Paille de blé	320°C	- 0,51	Ibbett [203]

Enfin, il est à noter que l'enthalpie de réaction du glucose est proche de celle de celle mesurée pour la cellulose, et que les premiers dégagements de chaleur sont observés avant. L'hypothèse la plus probable reste que ces dégagements proviennent donc de la transformation des sucres en milieu aqueux [201], [203]. L'hydrolyse de la cellulose et de l'hémicellulose permettrait de libérer dans un premier temps ces sucres qui réagissent de nouveau sous l'effet de la température [204].

Peu d'essais font état du calcul de l'enthalpie de réaction à partir de mesures réalisées in situ sur des pilotes expérimentaux, présentant un volume plus important. Un dispositif expérimental de deux litres a été conçu par Merzari et al. [205] afin de comparer les courbes de puissances enregistrées lors de la conversion des mélanges de biomasses, telle que la pulpe d'agave et des déchets organiques, avec celle de l'eau utilisée comme référence. Les mélanges ont été portés à 180 °C, 220 °C et 250 °C. En dépit des faibles températures, la réaction semble particulièrement exothermique en comparaison de celles de la cellulose et de l'hémicellulose [205]. Des essais sur un pilote expérimental (2L) ont également été menés par Goudriaan et al. [206] sur de la pulpe de betterave. Sous 330 °C, une solution de pulpe de betterave est injectée dans l'eau préchauffée. Le même essai est réalisé avec de l'eau. Sous même puissance, la biomasse émet de la chaleur ce qui se traduit par une température finale plus importante [206]. Des essais sur pilote continu semblent avoir validé ces observations, bien qu'ils ne soient que mentionnés.

1.6.3.3. Conclusion

Le caractère exothermique de la réaction semble lié à la transformation de sucres libérés sous l'effet de la température en milieu aqueux. Les principaux résultats reportés sont mesurés par DSC ou estimés à l'aide de la loi de Hess. Bien que les essais DSC présentent une plus grande précision que les bilans calculés par la loi de Hess, cela ne donne qu'un aperçu du profil de température et ne permet pas l'analyse du résidu solide, ni de la phase aqueuse en sortie de réaction. Cela ne permet également pas d'assurer une bonne homogénéité du mélange et de reproduire les conditions rencontrées en milieu industriel [198].

Peu d'essais ont été réalisés sur des pilotes batch sont mentionnés, aucun résultat sur des pilotes en continu, bien qu'il en soit fait mention dans l'article de Goudriaan et al. [206]. La détermination à l'échelle batch et continu de la chaleur de réaction reste un enjeu pour le passage à l'échelle du procédé. Dans le cadre de ce travail, plusieurs méthodes d'estimation de la chaleur de réaction sont développées à cette échelle. La précision de ces méthodes, et les résultats obtenus seront comparés avec la littérature et seront discutés. L'analyse des produits permettra également de discuter des possibles voies de conversion.

1.7. Conclusion générale

Les résidus des industries agroalimentaires constituent un gisement stable dans le temps de matière organique. Historiquement, et lorsque cela est possible, elles ont cherché à les valoriser afin d'éviter les coûts liés au traitement des déchets, et de générer des revenus complémentaires pour la valorisation de certains coproduits. Ces choix de valorisation dépendent de la nature du résidu mais également de critères pratiques et économiques. Dans la mesure où certains coproduits répondent à une demande forte sur le marché, la production de ces coproduits peut conduire à diversifier les recettes de l'entreprise. Cependant de nombreux résidus présentent un fort taux d'humidité conduisant à leur valorisation en produit à faible valeur ajoutée. De plus, une partie non négligeable de ces résidus ont également le statut de déchets, représentant un coût de traitement supplémentaire pour l'entreprise.

La liquéfaction hydrothermale est une technologie robuste, testée sur de nombreux résidus d'industries agroalimentaires en vue de produire un carburant à fort pouvoir calorifique, en s'affranchissant de l'étape de séchage. Les conditions optimales pour maximiser le rendement en *biohuile* dépendent principalement de la température, du temps de palier et de la composition biochimique de la biomasse. Bien que plusieurs modèles prédictifs des rendements aient été

développés, peu de modèles sont extrapolables à la fois pour des biomasses à la composition différente, et sous différentes conditions opératoires (température, temps de palier).

Le développement de cette technologie en continu, et plus largement le passage à l'échelle de ce procédé éprouvé à plusieurs reprises en autoclaves batch, est contraint à la fois par certaines difficultés techniques (pompages, encrassement, gestion des flux sortants), et des difficultés économiques (faible rentabilité, compétitivité des ressources pétrolifères). La démonstration et la validation à l'échelle d'un pilote de laboratoire fonctionnant en continu sont donc essentielles afin de se rendre compte des difficultés propres à la nature des biomasses, et évaluer leur potentiel pour la production d'un carburant. Encore peu d'études mentionnent l'extrapolation des résultats d'un pilote à l'autre, en particulier de batch à continu. Cependant, la chauffe et le refroidissement des produits sont différents, pouvant conduire à des différences de rendements et de composition de produits.

Enfin, si techniquement la liquéfaction hydrothermale offre une alternative intéressante et robuste pour la valorisation de nombreux résidus, en particulier des résidus humides, le périmètre de l'étude doit également s'étendre sur le domaine économique afin de justifier du choix de la liquéfaction hydrothermale plutôt qu'un autre procédé de valorisation. Dans ce contexte, les travaux présentés ici proposent de répondre à plusieurs objectifs afin d'accompagner le développement du procédé en continu. Dans un premier temps, l'objectif est de comprendre et de prédire les rendements de différents résidus agroalimentaires sous l'effet de différentes conditions opératoires, afin de dégager des optima pour la conversion en *biohuile*. Les résultats de ces essais servent de base de développement à un modèle prédictif extrapolable à d'autres résidus en fonction de leur composition biochimique. Le chapitre 3 de ce manuscrit expose les conditions optimales de conversion pour différents résidus d'industries agroalimentaires en *biohuile*, et précise l'influence de la biomasse. Le chapitre 4 de ce manuscrit présente le modèle de prédiction développé sur la base des résultats expérimentaux et précise les limites de ce modèle, qui sera intégré dans un outil de simulation, PROSIMPLUS®.

Un deuxième objectif de cette thèse est de comprendre l'influence du passage en continu sur les rendements et la composition des produits, ainsi que de valider le passage en continu pour la liquéfaction de résidus d'industries agroalimentaires. Le chapitre 6 de ce manuscrit présente les résultats expérimentaux des essais réalisés sur un pilote de liquéfaction continu. Des bilans de masse ainsi que la caractérisation des huiles et des phases aqueuses y sont réalisés et comparés avec ceux obtenus sur un autoclave batch afin de comprendre l'influence de la configuration du réacteur. Le chapitre 7 présente les bilans d'énergie, ainsi que les méthodes développées afin d'estimer l'enthalpie

globale de la réaction de liquéfaction sur le pilote batch. Les résultats expérimentaux obtenus sur le pilote continu sont présentés et discutés.

Enfin, les résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail servent de base à l'évaluation économique du procédé à plus grande échelle. Le modèle développé est intégré dans PROSIMPLUS®, afin de dimensionner les installations, permettre d'établir une évaluation économique du procédé et proposer un prix minimum de vente du *biocrude*.

2. Matériels et méthodes

L'ensemble de ce chapitre présente les ressources et le matériel utilisés dans ce travail. Tout d'abord, les résidus d'étude sont présentés. Les drêches de cassis et les drêches de brasserie ont été retenus comme biomasses d'étude. Ces deux résidus agroalimentaires proviennent d'entreprises régionales (Auvergne-Rhône-Alpes) et présentent des compositions biochimiques différentes. Les résultats obtenus sur les drêches de cassis viennent compléter les résultats précédemment obtenus par Déniel et al. [8] au laboratoire. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus sur les drêches de brasserie. Les dispositifs expérimentaux et les appareils d'analyse utilisés sont ensuite présentés ici. Enfin les méthodologies expérimentales développées et retenues pour l'interprétation des résultats sont présentées.

2.1. Présentation des ressources

2.1.1. Ressources étudiées

Deux types de résidus ont été utilisés dans le cadre de ce travail. Ils proviennent de différentes industries agroalimentaires :

- Les drêches de cassis sont des résidus obtenus après le pressage du cassis et extraction du jus, destiné à la fabrication de produits alimentaires (purée, coulis, jus, etc...). Ces résidus sont principalement constitués de peaux, graines et pulpes. Ils proviennent de la société *Les Vergers Boirons* situés dans la Drôme.
- Les drêches de brasserie proviennent de *La brasserie du Dauphiné* située à Grenoble. Ce sont des résidus d'orge fermenté, destiné à la production de bière. Ils sont principalement constitués de coques de céréales.

Ce travail se base sur les résultats obtenus sur les drêches de cassis (DC) et les drêches de brasserie (DB) considérées ici comme les biomasses de référence (en photo, respectivement Figure 14 et Figure 15).



Figure 14 : Drêches de cassis



Figure 15 : Drêches de brasserie

2.1.2. Caractérisation des ressources

Une analyse détaillée des résidus a été menée afin de comprendre l'influence de leur composition sur les produits de liquéfaction et leur rendement. Les analyses de taux d'humidité et de pouvoir calorifique supérieur (PCS) ont été réalisées au CEA. Les analyses restantes ont été sous traitées par deux laboratoires : CAPINOV et SOCOR. Les résultats sont exprimés sur base sèche (en prenant en compte la teneur en cendres). Les informations sont regroupées dans le Tableau 5:

Tableau 5 : Caractérisation des résidus agroalimentaires

	Drêches de cassis	Drêches de brasserie	Méthode
Pouvoir calorifique supérieur (MJ.kg ⁻¹)	23,7	19,8	Bombe calorimétrique
Humidité (%)	52,5	72,5	ISO 18134-2:2017[207]
Teneur en cendres (% M.S)	3,7 ± 0,3	3,0 ± 0,2	NF V 18-101[208]
% C	48,7 ± 0,7	44,7 ± 0,3	Analyseur élémentaire [209] Par différence
% H	6,5 ± 0,1	6,6 ± 0,1	
% N	2,8 ± 0,1	2,8 ± 0,1	
% S	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1	
% O	38,1 ± 0,8	42,8 ± 0,5	
Protéines (% M.S)	18,4	19,9	Méthode de Kjeldahl
Lipides (% M.S)	20,7	6,2	NF ISO 6492[210]
Hémicelluloses (% M.S) (NDF)	15,1	30,1	ST NF V18-122[211]
Cellulose (% M.S) (ADF)	16,0	11,5	
Lignine (% M.S) (ADL)	16,5	3,3	
Sucres (% par différence)	9,6	26,0	Par différence

NB : Ces méthodes de caractérisation sont propres à la caractérisation de résidus agroalimentaires. Le terme « sucres » comprend les sucres, il est cependant possible d'y retrouver également d'autres composés extractibles (tannins,..).

2.1.3. Présentation des composés modèles

Au cours de ce travail, des composés modèles ont été utilisés afin de comprendre l'influence et l'implication de ces constituants dans certains résultats. Ils sont présentés dans le Tableau 6:

Tableau 6 : Présentation des composés modèles étudiés

Constituant de la biomasse	Composé modèle	Formule
Sucres	Glucose	$C_6H_{12}O_6$
Cellulose/hémicellulose	Cellulose	$(C_6H_{10}O_5)_n$
Lignine	Lignine alkali	-
Protéines	Acide glutamique	$C_5H_9NO_4$

2.1.4. Préparation des ressources

Environ 100 kg de drêches de cassis et de drêches de brasserie ont été récupérées au cours de ce travail. Afin de faciliter leur stockage, une grande partie a été préalablement séchée et broyée. Ce broyage est également nécessaire afin de pouvoir préparer une solution homogène et stable, et permettre sa circulation dans le dispositif continu sans créer des agglomérats pouvant boucher les tuyaux de l'installation. Un premier séchage est réalisé en extérieur ($\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$), avant que les drêches ne soient séchées dans une enceinte climatique sous $70\text{ }^\circ\text{C}$. Cette température a été choisie afin de garantir un séchage rapide, en évitant les pertes de composés volatiles lors de l'évaporation de l'eau. Les drêches n'ayant pas été séchées sont stockées à $-18\text{ }^\circ\text{C}$ dans un congélateur.

Ces drêches séchées ont été ensuite broyées à l'aide d'un broyeur vibrant ou d'un broyeur à couteaux. L'analyse de la granulométrie des biomasses se fait à l'aide d'un dispositif expérimental dont le principe est décrit plus loin (2.6.2). Les distributions granulométriques des drêches sont fournies Figure 16 :

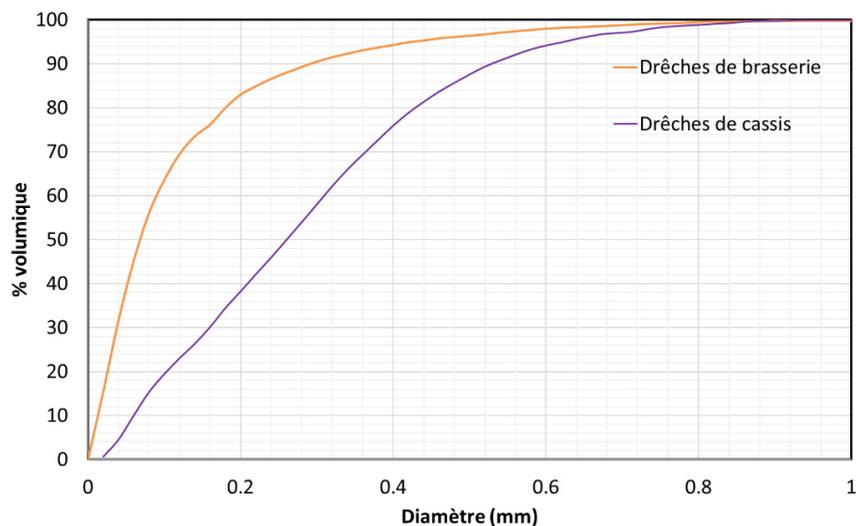


Figure 16 : Distribution granulométrique des drêches

Plus de 90 % des drêches possèdent un diamètre de particule inférieur à 600 μm . Cela permet donc d'envisager l'injection dans le pilote continu en minimisant les risques de bouchage (diamètre interne : 40 mm).

2.2. Dispositifs expérimentaux

Les essais expérimentaux ont été réalisés dans deux réacteurs de liquéfaction, un autoclave batch et un pilote continu (*HYDROLIQ*).

2.2.1. Présentation du dispositif batch

Le réacteur dans lequel la plupart des essais ont été réalisés est un autoclave en Inox 316 de 600 ml, réalisé par PARR Instrument. Il dispose d'un agitateur hélicoïdal pouvant tourner jusqu'à 800 tours par minute. Le réacteur est chauffé à l'aide d'un collier chauffant électrique pouvant délivrer une puissance maximale de 2 kW. La puissance délivrée peut se commander manuellement, mais peut également être asservie par un régulateur P.I.D afin de répondre à une consigne de température ou une consigne de rampe de température. Le réacteur est équipé d'un thermocouple permettant de mesurer la température du milieu, ainsi qu'un manomètre pour le suivi de la pression. Les courbes de montée en température sont enregistrées à l'aide du logiciel Specview[®]. Le refroidissement est assuré par un soufflage d'air comprimé à 7 °C. Le temps de palier est défini comme du temps à partir duquel le mélange atteint la température de palier à ± 1 °C jusqu'au moment où le mélange commence à être refroidi. Il est ensuite refroidi jusqu'à température ambiante en 40 minutes. Le refroidissement est

plus rapide au début, et seulement 10 minutes sont nécessaires pour que le mélange passe de 300 °C à 100 °C.

Ce réacteur, dont le schéma est fourni Figure 17 peut atteindre une température maximale de 500 °C et une pression maximale de 130 bars. Afin de mesurer la température du mélange, le réacteur doit être rempli à minima à moitié. Compte tenu des limites de pression du réacteur, la température maximale de travail est 315 °C (Pression vapeur saturante de l'eau ~115 bars [calcul HYSYS®]). La pression initiale est fixée à 13 bars afin de garantir une pression suffisante à la fin d'un essai, et ensuite analyser le gaz produit en analyse μ -GC (2.6.7). Au cours de l'essai, une partie de l'eau se vaporise générant ainsi une pression autogène.

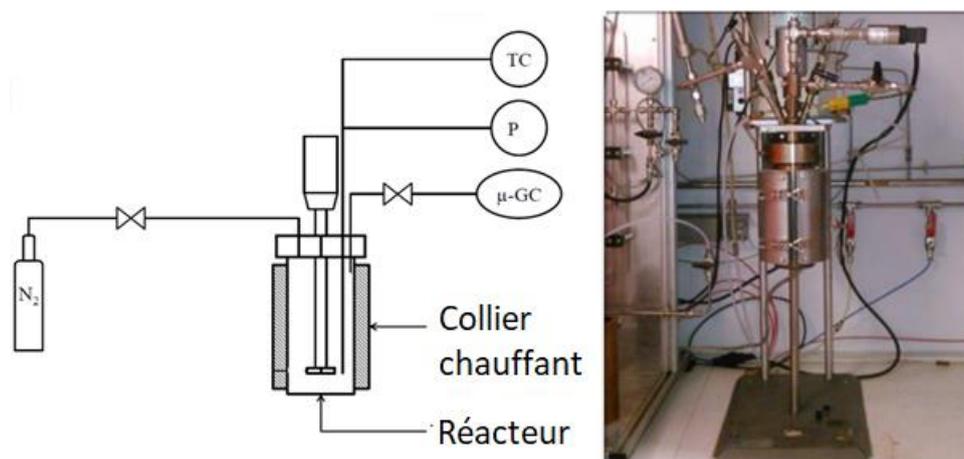


Figure 17 : Réacteur Batch (PARR Instrument)

2.2.2. Présentation du pilote continu

Le second dispositif de liquéfaction utilisé au cours de cette étude est un pilote fonctionnant en continu (HYDROLIQ). Il est alimenté par deux pompes piston fonctionnant en alternance afin d'assurer la continuité du débit. Deux pompes en aval du réacteur fonctionnant en alternance permettent de réguler la pression dans l'enceinte du réacteur. Le débit maximal de ce dispositif est de $2,5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$. Le réacteur est chauffé par six colliers électriques pouvant être manuellement contrôlés, ou asservis en puissance par une consigne de température. Des thermocouples (TC) sont installés le long du réacteur afin d'assurer un suivi de la température tout au long du réacteur (Figure 18). Le mélange est assuré à l'aide d'un agitateur traversant possédant 6 pales légèrement inclinées permettant la propulsion du mélange en sortie de réacteur. Le volume interne du réacteur est de 0,5 L. La pression maximale admissible est de 200 bars. Pour des raisons de sécurité, la pression ne dépasse jamais 150 bars. Une photo du pilote est fournie Figure 19:

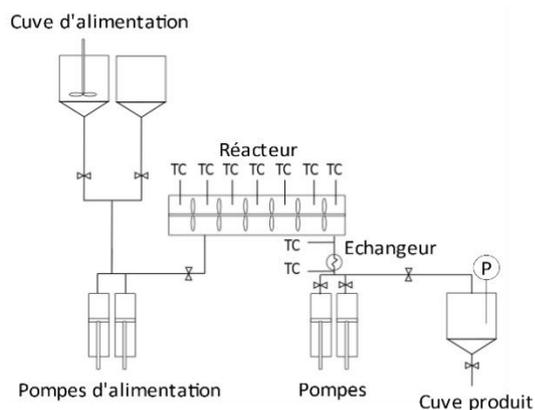


Figure 18 : Schéma de HYDROLIQ



Figure 19 : Photo de HYDROLIQ

En sortie de réacteur un échangeur de chaleur permet de refroidir le mélange sortant jusqu'à 45 °C. Le mélange est envoyé dans une cuve de 15 L dans laquelle la pression est mesurée à l'aide d'un manomètre. Le mélange sortant est filtré successivement par des tamis de maille 200 μm puis 50 μm .

2.2.3. Liquéfaction en autoclave batch avec asservissement du collier chauffant

Lors du stockage, il se peut que les biomasses reprennent en humidité. Des mesures du taux d'humidité lors des essais ont confirmé que le taux d'humidité des biomasses ne dépassait pas 5 % en masse. Lors d'un essai en autoclave, un mélange de 300 g est introduit dans le réacteur. En tenant compte de l'humidité initiale des biomasses, ce mélange contient 30 g de matière sèche et 270 g d'eau déionisée.

Les mélanges sont ensuite introduits dans l'autoclave. Le réacteur est fermé et inerté à l'azote. Le mélange est agité sous environ 630 tours par minute, afin d'éviter la sédimentation au fond du réacteur. Une mise sous pression de 100 bars permet de vérifier l'étanchéité du réacteur.

Le mélange est ensuite chauffé à l'aide du collier chauffant. En contrôle automatique, il est possible de renseigner une consigne de température ou de rampe de température.

2.2.3.1. Consigne de rampe de température

La première méthode consiste à appliquer une consigne de rampe de température, le collier chauffant est asservi en puissance à l'aide d'un contrôleur P.I.D. Cela permet ainsi d'obtenir une chauffe égale tout au long de la montée en température.

Dans le cadre de ces essais, la consigne de rampe de température est fixée à $15\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, afin de chauffer rapidement le mélange et de se rapprocher des conditions du pilote continu. Afin d'atteindre le palier en évitant de dépasser la température finale, celle-ci peut être stabilisée manuellement sur la fin de la chauffe. Pour les essais, quatre températures (200 °C, 250 °C, 300 °C et 315 °C) et trois temps de palier (0, 15, 60 minutes) ont été choisis.

Lors de la chauffe, la température, la pression ainsi que la puissance fournie par le collier sont enregistrées toutes les 5 secondes. Des essais ont également été réalisés sur 300 ml d'eau déionisée afin de comparer la montée en température entre les solutions de biomasse et de l'eau, prise ici comme référence.

2.2.3.2. Consigne de température

La seconde méthode consiste à appliquer une consigne de température. Cette méthode est celle habituellement utilisée dans le laboratoire. Le collier chauffant est asservi de façon à monter au plus vite en température, sans dépasser la température de palier. Cela se manifeste par une chauffe rapide jusqu'à 250 °C, puis une montée en température plus lente avant d'atteindre le palier de température. Des essais à 300 °C et 60 minutes de temps de palier ont été réalisés avec cette méthode, sur des drêches broyées et non broyées.

Cette méthode garantit la montée et le maintien en température automatiques de la solution. Cependant, les montées en températures sont moins répétables que celles obtenues sous consigne de rampe de température, qui correspond pour ce travail à la méthode standard.

2.2.4. Contrôle manuel de la puissance de chauffe

Le contrôle de la puissance peut également se faire manuellement sur le pilote batch en imposant directement la valeur souhaitée au collier chauffant. Seule la température du mélange reste une variable libre. Outre l'étape de chauffe, le protocole reste identique à celui décrit précédemment. Une puissance de 2 kW est imposée pendant 800 secondes avant d'imposer une seconde consigne à 400 W. Cette méthode permet d'arriver rapidement à la température de palier. Cependant, la température de palier finale reste dépendante de la température ambiante de la pièce. Dans ces conditions, des essais sur des molécules modèles ont également été réalisés :

Tableau 7 : Conditions opératoires pour les essais réalisés en autoclave batch (puissance constante imposée)

Biomasse ou composé modèle utilisés	Pourcentage de matière sèche (M.S)
Drêches de cassis broyées	10 %
Drêches de brasserie broyées	
Cellulose	15 %
Glucose	
Acide glutamique	
Lignine	

2.3. Protocole d'extraction

La grande majorité des essais a été réalisée sur l'autoclave batch. En fin d'essai, lorsque le mélange atteint la température ambiante, la pression à l'intérieur du réacteur est mesurée. Le gaz est ensuite envoyé en micro-chromatographie gazeuse (2.6.7) pour analyse. Le réacteur est ensuite complètement dépressurisé et son contenu est séparé à l'aide d'un filtre Büchner. Le filtrat est désigné au long de ce travail comme *la phase aqueuse*. Principalement constituée d'eau, elle est également chargée de molécules organiques. Le solide restant sur le filtre est désigné dans ce travail comme *biocrude*. Il est ensuite séché sous température ambiante et sous hotte, jusqu'à stabilisation de la masse. La *biohuile* est ensuite extraite à l'aide d'acétate d'éthyle. Le solide insoluble est désigné comme *biochar*. La procédure d'extraction est identique à celle décrite dans les travaux de Maxime Dénier [8] :

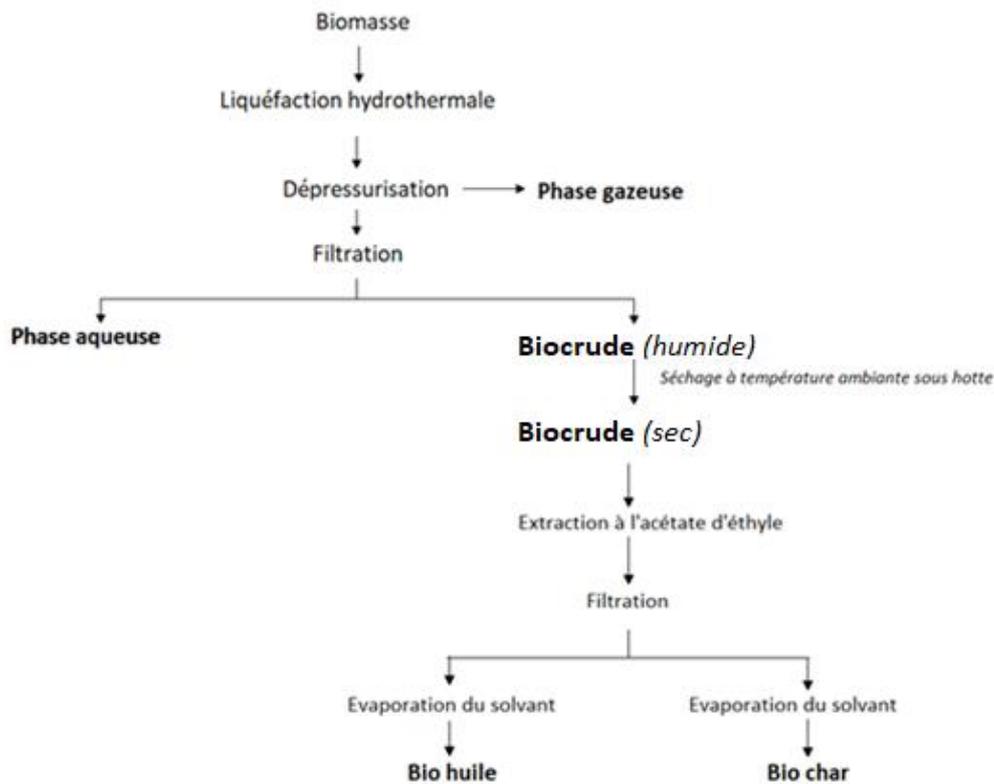


Figure 20 : Principe de séparation des produits de liquéfaction hydrothermale (d'après [8])

Sur le pilote continu, la procédure reste similaire. On mesure la pression avant dépressurisation de la cuve produit. La principale différence reste la séparation *biocrude* et phase aqueuse, réalisée à l'aide de tamis (200 μm et 50 μm).

2.4. Estimation de l'enthalpie de liquéfaction par suivi de puissance

L'enthalpie de la réaction est estimée à partir de la différence de surface entre les courbes de puissance enregistrées pour les essais et la courbe de puissance de la référence. C'est une méthode à régulation de puissance. Dans le cadre de réactions exothermiques, la puissance du collier chauffant est asservie de façon à compenser l'augmentation de la température. On observe ainsi une baisse de la consigne de puissance. À contrario, dans le cas d'absorption de puissance par le milieu réactionnel, le collier chauffant fournit une puissance plus importante afin de respecter la consigne de rampe de température.

Dans le cadre des essais, l'eau déionisée est utilisée comme référence. Une masse d'eau de 300 g est introduite dans le réacteur. L'eau est pressurisée sous 13 bars de façon à se placer dans les mêmes conditions que celles des essais. La puissance fournie sert à chauffer la solution, les parois du réacteur et à vaporiser partiellement l'eau afin de générer une pression autogène.

Pour les essais, une solution contenant 270 ml d'eau déionisée et 30 g de biomasse ou de molécules modèles est introduite. La température et la puissance sont enregistrées. Une même consigne de rampe de température est imposée pour la référence et les solutions. L'aire entre les courbes de puissance de la solution et de la référence correspond à l'enthalpie de la réaction de liquéfaction

$\Delta H_{reaction}$:

$$\Delta H_{reaction} = \int (P_{BM}(t) - P_{Ref}(t)) \cdot dt \quad (2)$$

- P_{BM} : Puissance fournie à la solution et mesurée à l'instant t (W)
- P_{ref} : Puissance fournie à la solution référence et mesurée à l'instant t (W)

2.5. Estimation de l'enthalpie de liquéfaction par suivi de température

Pour cette méthode, l'enthalpie globale est calculée à partir de la différence entre la température finale de la solution de biomasse et la référence. Une même consigne de puissance est appliquée pour chaque essai. Dans ce cas, suite à un dégagement de chaleur, la température finale du mélange est plus importante que celle atteinte par la référence. L'énergie dégagée correspond à l'énergie nécessaire pour que le mélange et le réacteur atteignent cette température. Dans le cas contraire, où la température est inférieure à celle de la référence, la réaction est alors endothermique.

Sans mention particulière, on considère l'eau comme référence.

2.5.1. Sur l'autoclave batch

Sous ces consignes de puissance (2.2.4), et pour une température initiale de 20 °C, l'eau atteint 290 °C. Afin de déterminer l'énergie qu'il faut apporter pour chauffer l'eau à cette température, en prenant en compte l'énergie liée à la vaporisation de l'eau, un calcul sous HYSYS® a été réalisé.

Le logiciel est utilisé pour modéliser des régimes permanents ou dynamiques de procédés en continu. Dans le cas de la modélisation en batch, nous considérons que la masse volumique du mélange eau/azote (masse et volume du contenu constants) reste constante (densité moyenne=0,42). A l'aide d'un module ADJUST, la pression générée lors de l'évaporation de l'eau est calculée de façon à garder la densité constante. Les flux massiques d'azote et d'eau correspondent aux masses respectives d'azote et d'eau initialement introduites dans le réacteur.

La Figure 21 représente le schéma procédé défini sous HYSYS® afin d'opérer ce calcul :

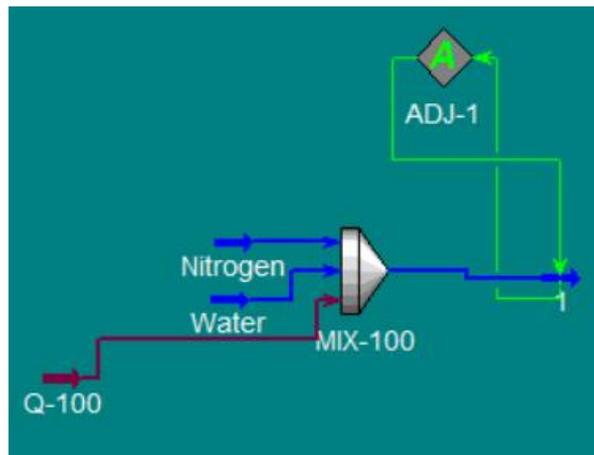


Figure 21: Schéma sous HYSYS® afin de calculer l'énergie nécessaire à la chauffe de l'eau

Le flux d'énergie Q-100 (Figure 21) renseigne ainsi l'énergie nécessaire E_{eau_batch} pour chauffer la quantité d'eau dans le réacteur de la température initiale jusqu'à la température finale en tenant compte de la chaleur nécessaire pour l'évaporation (ΔH_{vap}) :

$$E_{eau_batch} = (T_{in,ref} - T_{fin,ref}) \cdot (Cp_{eau} \cdot m_{eau}) + \Delta H_{vap} \quad (3)$$

- $T_{in,ref}$: Température initiale de l'eau (K)
- $T_{fin,ref}$: Température finale de l'eau (K)
- Cp_{eau} : Capacité thermique massique de l'eau ($kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$)
- m_{eau} : Masse de l'eau introduite dans le réacteur (kg)
- ΔH_{vap} : Énergie de vaporisation de l'eau (kJ)

L'enthalpie de la réaction de liquéfaction peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$\Delta H_{reaction} = (T_{fin,ref} - T_{fin,bm}) \cdot (Cp_{réacteur} \cdot m_{réacteur} + Cp_{BM} \cdot m_{BM}) + E_{eau_batch} \quad (4)$$

- $T_{fin,bm}$: Température finale des solutions (biomasses ou molécules modèles) (K)
- $Cp_{réacteur}$: Capacité thermique massique du réacteur (SS316: $0,508 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$) [212]
- Cp_{BM} : Capacité thermique massique de la biomasse (prise à $1,5 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$) [200]

2.5.2. Sur le pilote continu

La méthode précédente est également utilisée pour estimer l'enthalpie de liquéfaction sur le pilote continu. Le pilote est préchauffé avant l'injection de solution de biomasse à 290 °C, avec de l'eau. Une

pression suffisante est maintenue afin de garder le milieu dans un état liquide ($P=120 \text{ bars} > P_{\text{sat}(T=300^\circ\text{C})}$). Le calcul ne prend donc pas en compte l'énergie de vaporisation de l'eau dans le calcul. L'intérêt de cette méthode est également de s'affranchir de la perte d'énergie liée à l'inertie thermique du réacteur, déjà à température. Les mesures de températures sont réalisées lorsque l'on atteint une température stable sur le premier thermocouple. L'énergie nécessaire pour chauffer les parois du réacteur n'est donc pas prise en compte dans le calcul :

$$\Delta H_{\text{reaction}} = (T_{\text{fin,REF}} - T_{\text{fin,BM}}) \cdot (Cp_{\text{BM}} \cdot m_{\text{BM}}) + E_{\text{eau,continu}} \quad (5)$$

$$E_{\text{eau,continu}} = (T_{\text{fin,REF}} - T_{\text{fin,BM}}) \cdot (Cp_{\text{eau}} \cdot m_{\text{eau}}) \quad (6)$$

- $T_{\text{fin,BM}}$: Température finale atteinte après injection de biomasse (K)
- $T_{\text{fin,REF}}$: Température « à chaud » avant injection de biomasse (K)

Un certain temps de stabilisation est nécessaire, afin de chauffer les parois du réacteur et atteindre un régime permanent. L'énergie liée à la montée en température de l'eau ($E_{\text{eau,continu}}$) a également été déterminée à partir d'une modélisation sur HYSYS®, en imposant cette fois une pression constante afin d'éviter la vaporisation de l'eau.

2.6. Techniques analytiques

2.6.1. Mesure du taux d'humidité

2.6.1.1. Par séchage

Des mesures de taux d'humidité ont été réalisées sur les biomasses reçues ainsi que sur les biomasses broyées et séchées, afin de vérifier la reprise en eau. Chaque mesure a été répétée deux fois. Les échantillons sont pesés avant et après séchage pendant 24 heures dans une étuve maintenue à 105 °C. La différence de masse correspond à la masse d'eau évaporée et permet le calcul du taux d'humidité % Hum :

$$\% \text{ Hum} = \frac{m_{\text{éch}} - m_{\text{éch_sec}}}{m_{\text{éch}} - m_{\text{sc}}} \cdot 100 \quad (7)$$

- m_{sc} : Masse de la soucoupe (g)
- $m_{éch}$: Masse de l'échantillon avant séchage (g)
- $m_{éch,sec}$: Masse de l'échantillon après séchage (g)
- % Hum : Taux d'humidité (-)

En raison de la présence de certains composés volatiles, le séchage du *biocrude* en sortie de réacteur se fait par circulation d'air sous hotte et à température ambiante. Le taux d'humidité est déduit de la perte de masse avant et après circulation d'air, lorsque la masse s'est stabilisée.

2.6.1.2. Méthode Karl Fisher

L'humidité a également été calculée à l'aide de la méthode Karl Fisher. La quantité d'eau y est calculée à l'aide d'un dosage potentiométrique. Le soufre est oxydé par l'iode en présence d'eau selon la réaction suivante :



Le réactif titrant est l'Hydranal® (composite 1 ou 5) et le solvant réactionnel est l'Hydranal® méthanol rapid.

2.6.2. Mesure de la distribution granulométrique

La distribution granulométrique des poudres de biomasse est mesurée à l'aide d'un analyseur de taille et de forme des particules Camsizer XT. Son principe est basé sur la caractérisation dynamique des images. En amont de la mesure, les particules sont convoyées à l'aide d'un tapis vibrant afin d'éviter les agglomérats. Les particules tombent ensuite entre une source lumineuse et deux appareils photo, permettant d'enregistrer la projection de l'ombre des particules. La résolution des appareils permet de mesurer des diamètres de particules entre 1 μm et 3 mm.

2.6.3. Mesure de la concentration massique de carbone en phase aqueuse

Le carbone dilué dans la phase aqueuse est mesuré à l'aide d'un appareil de la marque Shimadzu couplé à un module TOC-L CSH/CSN. Cet appareil permet la mesure de la concentration massique de carbone (organique et inorganique) de l'échantillon. Les échantillons prélevés sont brûlés sous air à 680 °C sur catalyseur de platine afin de déterminer la quantité de carbone organique.

Pour la mesure du carbone inorganique, l'échantillon est acidifié à l'aide d'une solution d'acide phosphorique. Les ions carbonate CO_3^{2-} et bicarbonate HCO_3^- sont transformés en CO_2 . Le CO_2 émis est mesuré grâce à un détecteur à absorption infrarouge, dont le pic est directement proportionnel à la quantité initiale de carbone de l'échantillon. Le carbone organique de la phase aqueuse correspond à la différence entre le carbone total mesuré et le carbone inorganique. Le résultat des mesures est exprimé en milligramme de carbone par litre : $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

L'appareil permet des mesures de carbone répétables et précises, sous réserve que la concentration en carbone de l'échantillon soit comprise dans la gamme d'étalonnage [0-1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]. Une dilution peut se faire de façon automatique par l'appareil. Les phases aqueuses sont automatiquement diluées 15 fois avant d'être analysées.

2.6.4. Mesure du taux de matière sèche dans la phase aqueuse

Afin de connaître la masse de matière sèche dissoute en phase aqueuse, l'eau est évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif, sous vide à 40 °C. Au cours de ce séchage, certains composés organiques peuvent également se volatiliser en même temps que l'eau. La présence de carbone dans le ballon dans laquelle les vapeurs ont condensé, indique donc la présence de composés évaporés, et donc une sous-estimation de la teneur de matière organique totale dissoute dans la phase aqueuse. Le pourcentage de matière sèche est calculé comme le rapport de la masse de matière organique finale sur la masse de phase aqueuse avant séchage. Le séchage est arrêté lorsque l'on ne constate plus qu'un dépôt de matière organique sur les parois du ballon.

2.6.5. Analyse de la composition élémentaire des produits

La composition élémentaire des produits a été analysée à partir d'un analyseur élémentaire Vario ElCube ELEMENTAR. Les fractions massiques de carbone (C), hydrogène (H), azote (N), et soufre (S) ont été mesurées. En amont de la mesure, un étalon de sulfamide permet l'étalonnage de l'appareil, et de définir les erreurs de mesure utilisées dans le traitement statistique des échantillons. L'échantillon est ensuite brûlé sous oxygène à 1150 °C, en présence d'oxyde de tungstène (WO_3), afin de s'assurer que les réactions de combustion soient complètes. Les gaz de combustion, entraînés par l'hélium utilisé ici comme gaz vecteur, passent ensuite dans un tube de réduction à 850°C. Ce tube, garni de cuivre permet la réduction des oxydes d'azote (NO_x) et des oxydes de soufre (SO_x). Des tamis

moléculaires thermostatés permettent ensuite de libérer successivement le N_2 , le CO_2 , le H_2O , et le SO_2 , qui seront détectés par un catharomètre.

Pour des raisons pratiques, seules les mesures de CHNS ont été réalisées, le taux d'oxygène contenu dans l'échantillon étant obtenu par différence après détermination du taux de cendres.

2.6.6. Analyse Infrarouge des *biochars*

Les *biochars* obtenus après extraction à l'acétate d'éthyle des *biohuiles* ont été caractérisés par analyse infrarouge à l'aide d'un refractomètre Nicolet IS-5 de la marque Thermo Scientific. Une fine couche de *biochar* est directement déposée sur un cristal de diamant (module ID7-ATR), permettant la réflexion de la lumière au travers de l'échantillon. La lumière est absorbée pour certaines longueurs d'onde, correspondant à la signature de certains groupes fonctionnels. L'absorption de la lumière se fait dans le domaine infrarouge, pour des longueurs d'onde variant de 600 à 4000 cm^{-1} . Le spectre infrarouge obtenu représente l'absorption de la lumière projetée sur l'échantillon en fonction des longueurs d'onde.

2.6.7. Analyse de la composition de la phase gazeuse par micro-chromatographie gazeuse (μ -GC)

L'appareil utilisé pour analyser la composition du gaz est un micro-chromatographe phase gaz Varian Quad CP 4900. Deux colonnes chromatographiques permettent la séparation des gaz, quantifiés à posteriori par un catharomètre. Dans un premier temps les gaz permanents (O_2 , H_2 , CO , CH_4) sont séparés à l'aide d'un premier tamis moléculaire. Le CO_2 et les hydrocarbures légers (C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 , C_3H_8) ainsi que les espèces soufrées sont ensuite séparés à l'aide de la seconde colonne, Poraplot-U. L'argon est utilisé comme gaz vecteur de la première colonne, l'hélium pour la seconde.

À la fin d'un essai, la ligne d'évent du réacteur est raccordée au μ -GC. Une pression minimale est assurée dans le réacteur PARR afin de pouvoir faire circuler le gaz jusqu'à l'analyseur. Les colonnes sont thermostatées à 100 °C avant injection. Un débitmètre permet de réguler le débit de gaz entrant ($100 mL \cdot min^{-1}$). L'azote mesuré correspond au gaz utilisé pour la mise sous pression du réacteur et est donc déduit des bilans réactionnels.

Au cours d'un essai sur le pilote continu, le gaz s'accumule dans la cuve contenant les produits de réaction. La pression du gaz produit doit être suffisante afin d'envoyer le gaz provenant de la réaction. Les mesures sont donc ponctuelles, afin que la pression générée par le gaz formé soit suffisante. Lorsque la pression mesurée à l'aide d'un manomètre atteint 1 bar, le gaz est détendu et ensuite analysé par μ -GC. Le volume libre de la cuve produit est utilisé pour calculer la quantité de gaz produite. L'oxygène et l'azote initialement présent dans la cuve produit sont mesurés et déduits des bilans réactionnels.

2.6.8. Analyse de phase aqueuse par chromatographie gazeuse couplée à un détecteur de masse (GC-MS)

Une phase organique est extraite de la phase aqueuse par acétate d'éthyle (proportions massiques 1 :1), afin d'éviter l'injection de contaminants et d'eau. Les phases extraites sont ensuite pipetées et filtrées à 0,45 μm afin d'éviter la contamination de l'injecteur. Une seringue prélève 1 μL de l'échantillon, injecté avec un split de 10 :1. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium. La méthode, reprise à partir de travaux précédents permet une séparation correcte des pics. La méthode de chauffe est présentée Figure 22 :

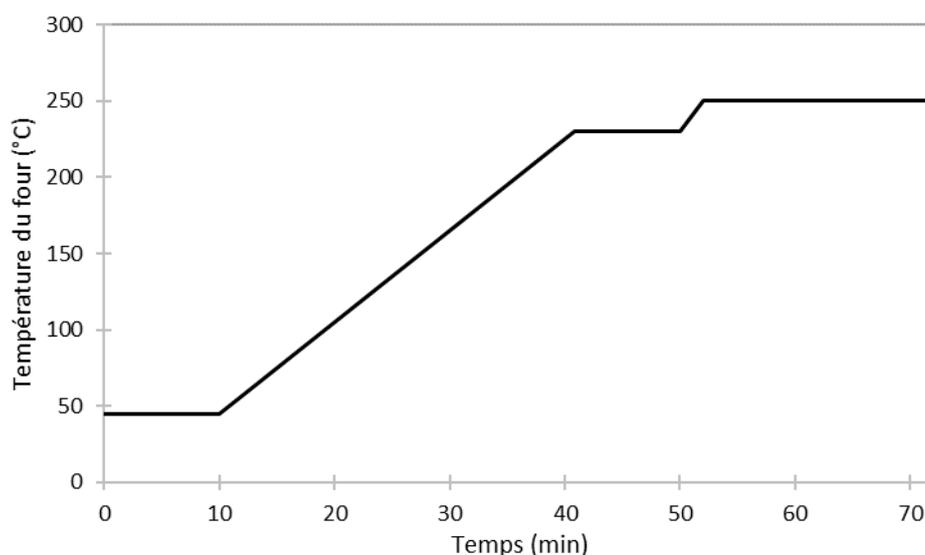


Figure 22 : Programmation du four pour les analyses GC-MS

Bien que la GC-MS ne permette pas la quantification des espèces, les aires de pic peuvent être normalisées sur l'aire totale des pics identifiés. On sera alors en mesure de comparer les quantités

relatives des familles de composés en fonction de la nature des biomasses ou des conditions opératoires.

Les spectres de masse obtenus pour chaque composé sont comparés à la base de données spectrales de NIST (*National Institute of Standard and Technology*). L'identification est réalisée en choisissant le spectre de la base de données présentant la meilleure correspondance avec le spectre de l'échantillon. Le niveau de correspondance peut être calculé avec les valeurs de *Match* et de *R-Match* :

- *Match* : comparaison directe du spectre de l'échantillon avec ceux de la base de données
- *Reverse Match (R-Match)* : comparaison des spectres de la base de données avec les spectres des échantillons en excluant les ions absents de la base de données

Ces valeurs varient entre 0 et 999. Plus elles sont élevées et meilleure est l'identification. Typiquement, l'identification est bonne pour des valeurs supérieures à 800, et mauvaise pour des valeurs inférieures à 600.

2.6.9. Méthylation et analyse des acides gras par GC-MS

Les acides gras présents dans la *biohuile* sont difficilement identifiables par analyse GC-MS en raison de leur température de volatilisation trop élevée. Les esters issus de la méthylation de ces acides gras sont en revanche plus facilement détectables. La méthode ne permet cependant pas de discriminer les esters initialement présents dans le mélange, des esters issus de la transformation des acides gras lors de l'analyse GC-MS.

Le méthanol est choisi comme agent méthylant. Une quantité de 100 mg de *biohuile* est prélevée et diluée dans une solution de dichlorométhane: méthanol (2 :1). La solution est acidifiée à l'aide d'une solution d'acide sulfurique et de méthanol. Afin d'assurer une transformation complète des acides gras, le mélange est chauffé dans un bain sec chauffant pendant une heure. Une solution de NaCl et de dichlorométhane est ensuite ajoutée. Après décantation, la phase organique est séchée puis diluée dans l'hexane. De ce fait, on ne récupère qu'une partie de la fraction diluée dans le dichlorométhane, dont les esters. Le mélange est ensuite séché sous azote avant d'être dilué dans l'acétate puis filtré à 0,45 µm avant injection en GC-MS.

2.6.10. Suivi de l'ion potassium par analyse en chromatographie ionique

L'objectif de cette analyse est le suivi de l'ion potassium (K⁺) pour les essais en distribution de temps de séjour. La chromatographie ionique permet de détecter la présence des espèces ioniques par conductimétrie (détecteur Dionex IonPac cs-16) et de mesurer leur concentration. En amont de l'injection, l'appareil est préparé en mode « cations ». Ensuite, 25 µL d'échantillon dilué est prélevé et injecté dans la colonne de type Dionex IonPac CS-16 (dimensions : 5 x 250 mm) munie d'une pré-colonne Dionex IonPac CG-16 (dimensions : 5 x 50 mm). L'éluant est l'acide méthylsulfonique concentré à 48 mmol·L⁻¹.

2.6.11. Mesure du pouvoir calorifique des produits

La mesure du pouvoir calorimétrique des produits se fait à l'aide d'une bombe calorimétrique PARR Instrument 6200. Sous excès d'oxygène, la combustion de l'échantillon produit de la chaleur, dont la valeur, permet de calculer le pouvoir calorifique supérieur du produit.

En amont de la mesure, l'échantillon est introduit dans un creuset placé à l'intérieur d'un autoclave en Inox pouvant supporter de hautes pressions. La masse de l'échantillon est adaptée de façon à ce que l'énergie produite lors de la combustion ne dépasse pas 8 000 calories (~ 33 kJ). Un fil fusible est placé en contact de l'échantillon et relié à deux électrodes, chargées de déclencher la mise à feu de l'échantillon. La bombe calorimétrique est ensuite fermée puis pressurisée sous 30 bars de dioxygène. La bombe calorimétrique est ensuite placée dans un seau rempli de 2 kg d'eau distillée thermostatée. Un agitateur permet d'homogénéiser la température dans le seau. Suite à la combustion de l'échantillon, l'augmentation de la température de l'eau permet de calculer l'énergie dégagée par l'échantillon. Cette valeur, ramenée à la masse de l'échantillon permet de calculer son PCS.

Chaque mesure est précédée d'une vérification de l'étalonnage. L'acide benzoïque est utilisé comme référence (26,45 MJ·kg⁻¹).

2.6.12. Mesure de la viscosité du *biocrude*

La mesure de la viscosité du *biocrude* est réalisée à l'aide d'un viscosimètre rotatif de la marque Sheen. La viscosité est calculée à partir de la mesure du couple exercé sur le mobile (*spindle*, voir Figure 23) :



Figure 23 : Photo de l'un des mobiles (« spindles »)

La viscosité η est automatiquement calculée à l'aide de la contrainte de cisaillement τ et du taux de cisaillement γ respectivement définis par les relations suivantes :

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (8)$$

$$\tau = \frac{T}{2 \cdot \pi \cdot R_s^2 \cdot L} \quad (9)$$

$$\gamma = \frac{2 \cdot \omega \cdot R_s^2 \cdot R_c^2}{x_z^2 \cdot (R_c^2 - R_s^2)} \quad (10)$$

- η : Viscosité dynamique ($Pa \cdot s$)
- τ : Contrainte de cisaillement (Pa)
- γ : Taux de cisaillement (s^{-1})
- T : Couple exercé sur le mobile ($N \cdot m$)
- R_s : Rayon du mobile (*spindle*) (m)
- L : Longueur du mobile (m)
- R_c : Rayon du contenant (m)
- ω : Vitesse de rotation du mobile ($rad \cdot s^{-1}$)
- x_z : Rayon du mobile à la hauteur z (m)

Les mesures sont réalisées pour différentes températures et différentes vitesses de rotation du mobile. Le choix du mobile dépend de la gamme de viscosité du produit. Celui retenu peut être utilisé pour une gamme de viscosité allant de 400 à 266 600 mPa.s.

2.6.13. Analyse des *biohuiles* par chromatographie à perméation de gel et exclusion stérique (GPC-SEC)

Les *biohuiles* obtenues lors de nos essais ont été passées en chromatographie d'exclusion stérique (GPC-SEC). Cette analyse permet de connaître le poids moléculaire de notre *biohuile* en équivalent polystyrène.

Les molécules composant la *biohuile* sont d'abord séparées selon leur volume hydrodynamique. Celles présentant un volume plus faible seront retenues plus longtemps dans les colonnes, celles présentant un volume plus important sortiront en premier. Les résultats sont exprimés en Dalton (Da) correspondant à l'unité de masse atomique, soit 1/12 de la masse d'un atome de carbone.

Afin d'avoir une séparation des molécules assez précise, trois colonnes (*T-columns*, T4000, T2500, T1000) fournies par *Malvern* fabriquées à partir de copolymère de styrène divinylbenzène ont été placées en série.

En sortie de colonnes, le signal est mesuré par un détecteur RI (*refractive index*). Une cellule de référence contenant du THF permet de mesurer la différence de l'indice de réfraction entre le THF et le produit, générant ainsi le signal de sortie.

Ces mesures permettent après traitement du signal d'accéder à la masse moléculaire moyenne en masse M_w , et à la masse moléculaire moyenne en nombre M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{\sum_i M_i} \quad (11)$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i^2}{\sum_i N_i \cdot M_i} \quad (12)$$

Où :

- M_n : Masse moléculaire Moyenne en nombre du produit (Da)
- M_w : Masse moléculaire Moyenne en masse du produit (Da)
- N_i : Nombre de molécules (-)
- M_i : Masse moléculaire d'une molécule i (ici exprimée en Da)

Les résultats sont exprimés en équivalent polystyrène. En amont des mesures, l'appareil a été étalonné avec des étalons de polystyrène ayant des masses moléculaires moyenne en masse variant entre 162 et 400 000 Da.

Le tétrahydrofurane (THF) est utilisée comme solvant pour les mesures. Les *biohuiles* analysées ont été obtenues par extraction à l'acétate d'éthyle, et sont entièrement solubles dans le THF. Elles sont diluées dans le THF avec une concentration de $3 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$. Un flux continu de $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ de THF est assuré lors d'une série de mesure. $100 \text{ } \mu\text{L}$ de l'échantillon sont prélevés et analysés lors de chaque mesure.

2.7. Exploitation des résultats

2.7.1. Définition des rendements

Les rendements des produits de liquéfaction sont calculés comme étant le rapport de la masse du produit obtenu et de la masse de biomasse sèche introduite dans le réacteur. Les rendements de *biohuile*, de *biochar*, de gaz sont définis comme ceci :

$$Y_i = \frac{m_i}{m_{bm}} \quad (13)$$

- Y_i : rendements massiques du produit i (*biohuile*, *biochar*, gaz) (-)
- m_i : masse du produit i (g)
- m_{bm} : masse de biomasse sèche (g)

Les masses de *biohuile* et de *biochar* sont directement accessibles par pesée après extraction à l'acétate. La masse de gaz produite est en partie calculée à partir des mesures de pression et de température dans le réacteur avant et après réaction de liquéfaction, à l'aide de l'équation des gaz parfaits ainsi que des analyses de composition par μ -GC. La moitié du réacteur est occupé initialement par la solution de biomasse. Après réaction et refroidissement, nous supposons le volume occupé par cette solution reste le même, et donc que le volume du ciel gazeux identique avant et après réaction.

$$n_{gaz} = \frac{V_g}{R} \cdot \left(\frac{P_f}{T_f} - \frac{P_i}{T_i} \right) \quad (14)$$

- n_{gaz} : Quantité de matière formée par la réaction en phase gazeuse (mol)

- V_g : Volume du ciel gazeux (m^3)
- R : Constante des gaz parfaits ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
- P_i : Pression à l'état initial (avant réaction) (Pa)
- P_f : Pression à l'état final (après réaction) (Pa)
- T_i : Température à l'état initial (avant réaction) (K)
- T_f : Température à l'état final (après réaction) (K)

$$m_{gaz} = n_{gaz} \cdot \sum_j M_j \cdot x_j \quad (15)$$

- m_{gaz} : Masse de gaz formé au cours de la réaction (g)
- M_j : Masse molaire de l'espèce gazeuse j ($g \cdot mol^{-1}$)
- x_j : fraction molaire de l'espèce gazeuse j (-)

Lors de la mesure de la pression, une part du CO_2 est dissoute dans la phase aqueuse. Une correction est appliquée en ajoutant le CO_2 dissout en phase aqueuse, calculée à partir de la loi de Henry :

$$C_{CO_2}^l = P_{CO_2} \cdot H_{CO_2,H_2O,T} \cdot \rho_{H_2O} \quad (16)$$

- P_{CO_2} : Pression partielle du CO_2 dans le mélange gazeux (Pa)
- $C_{CO_2}^l$: concentration molaire du CO_2 dissout en phase aqueuse ($mol \cdot L^{-1}$)
- $H_{CO_2,H_2O,T}$: Constante de Henry pour le CO_2 dans l'eau, à T donnée ($mol \cdot (kg^{-1} \cdot Pa^{-1})$)
- ρ_{H_2O} : Masse volumique de l'eau ($kg \cdot L^{-1}$)

La quantité de CO_2 dissoute est donc égale à :

$$n_{CO_2\text{dissout}} = x_{CO_2}^l \cdot V_l \quad (17)$$

- V_l : Volume de la solution dans le réacteur (L)
- $n_{CO_2\text{dissout}}$: Quantité de CO_2 dissout en phase aqueuse (mol)

La quantité de CO_2 totale est donc égale à la quantité de gaz dissoute dans la phase aqueuse $n_{CO_2\text{dissout}}$ et la quantité de CO_2 , $n_{CO_2\text{gaz}}$, calculée avec la loi des gaz parfaits et l'analyse μ -GC :

$$n_{CO_2\text{total}} = n_{CO_2\text{gaz}} + n_{CO_2\text{dissout}} \quad (18)$$

- $n_{CO_2\text{gaz}}$: Quantité de CO_2 en ciel gazeux (mol)
- $n_{CO_2\text{total}}$: Quantité totale de CO_2 (mol)

Et donc :

$$n_{\text{gaz total}} = n_{\text{gaz}} + n_{\text{CO}_2\text{dissout}} \quad (19)$$

- $n_{\text{gaz total}}$: Quantité totale de gaz produite (mol)

Dans la mesure du possible, les mesures sont réalisées sous 25°C ($H_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}^0 = 3,4\text{E-}7 \text{ mol} \cdot (\text{kg}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$) [213].

Le coefficient de Henry varie avec la température et est ajusté à l'aide de l'équation :

$$H_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, T} = H_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}^0 \cdot e^{\left(\frac{dH}{dT} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \right)} \quad (20)$$

- $\frac{dH}{dT}$: 2 400 (K)
- T^0 : 298,15 (K)

La constante de Henry est définie pour décrire l'équilibre entre le CO_2 dissout et le CO_2 en phase gaz. Pour des pH élevés, le CO_2 va s'associer à l'eau (acide carbonique), puis se dissocier, augmentant la capacité d'absorption de CO_2 dans l'eau. La valeur de la constante d'Henry est valable à des pH faibles, limitant cette dissociation. Pour des pH élevés, une correction doit être appliquée comme indiqué à la Figure 24.

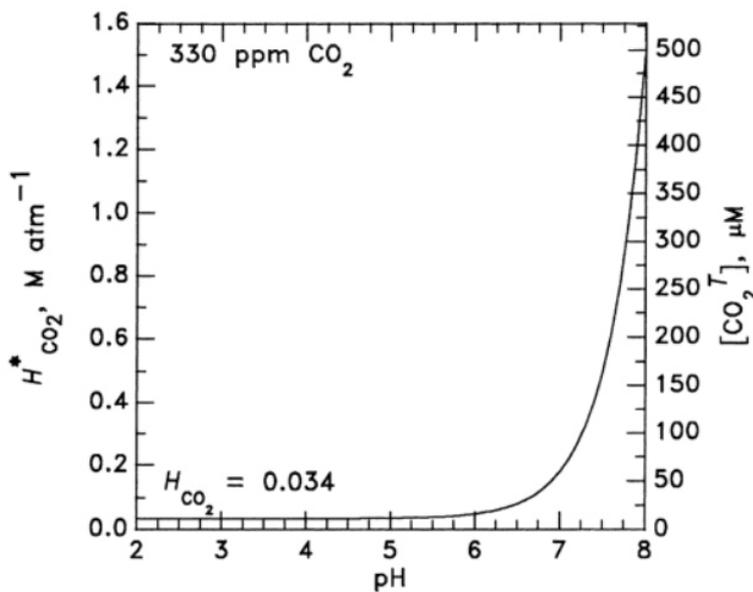


Figure 24 : Evolution de la constante de Henry en fonction du pH (issue des travaux de Seinfeld et Pandits [214])

Dans le cadre de notre étude, les phases aqueuses obtenues dans lesquelles le CO_2 se dissout ont un caractère légèrement acide (pH~4-5). L'influence du pH sur la constante de Henry est donc supposée négligeable.

2.7.2. Bilan carbone

Le carbone présent dans les produits provient de la biomasse de départ. En calculant la quantité de carbone en entrée et en sortie, on peut s'assurer de la fiabilité des bilans de masse et des rendements calculés. Dans le cas du *biocrude*, la masse de carbone récupérée se calcule comme suit :

$$m_{c,bc} = m_{bc} \cdot \%C \quad (21)$$

$\%C$: Fraction massique de carbone (-)

$m_{c,bc}$: Masse de carbone dans le *biocrude* (g)

m_{bc} : Masse de *biocrude* (g)

La masse de carbone présente en phase aqueuse $m_{c,phaaq}$ se calcule à partir de la concentration massique de carbone dans la phase aqueuse et de la masse de phase aqueuse produite :

$$m_{c,phaaq} = [C]_m \cdot V_{phaaq} \quad (22)$$

- $m_{c,phaaq}$: Masse de carbone en phase aqueuse (g)
- V_{phaaq} : Volume de phase aqueuse (L)
- $[C]_m$: Concentration massique de carbone dissout en phase aqueuse ($g \cdot L^{-1}$)

La masse de carbone récupérée sous forme de gaz se calcule à l'aide de la composition du gaz mesuré, ainsi que de la quantité de gaz produite, en considérant la quantité de gaz produite mesurée à partir de la loi des gaz parfait, ainsi que de la quantité de gaz dissoute pour le CO_2 :

$$m_{c,gaz} = (\sum_i (n_i \cdot NC_i)) \cdot M_C \quad (23)$$

$$n_i = n_{gaz\ total} \cdot \%mol, i \quad (24)$$

- $m_{c,gaz}$: Masse de carbone en phase gazeuse (g)
- i : espèce gazeuse considérée (-)
- n_i : Quantité l'espèce i présente en phase gazeuse (mol)
- NC_i : nombre de carbone de l'espèce i (-)
- M_C : Masse molaire du carbone ($12\ g \cdot mol^{-1}$)
- $\%mol, i$: pourcentage molaire de l'espèce i en mélange gazeux (-)

2.7.3. Rendement énergétique

L'énergie en sortie de procédé (E_{sortie}) correspond à la somme des énergies des produits, calculée par les produits de leur PCS avec leur masse :

$$E_{sortie} = \sum_i (m_i \cdot PCS_i) \quad (25)$$

- i : *biocrude*, phase aqueuse ou gaz

L'énergie fournie au procédé correspond à la somme des énergies apportées par la ressource, sous forme électrique et sous forme de chaleur :

$$E_{entrée} = E_{bm} + E_{électrique} + E_{chaleur} \quad (26)$$

- $E_{entrée}$: Énergie en entrée du procédé (J)
- E_{bm} : Énergie sous forme de biomasse (J)
- $E_{électrique}$: Énergie sous forme électrique (J)
- $E_{chaleur}$: Énergie sous forme de chaleur (J)

$$E_{bm} = m_{bm} \cdot PCS_{bm} \quad (27)$$

- m_{bm} : Masse de biomasse (kg)
- PCS_{bm} : Pouvoir calorifique supérieure de la biomasse ($MJ \cdot kg^{-1}$)

L'énergie électrique $E_{électrique}$ correspond à l'énergie fournie aux pompes et sert principalement à la mise sous pression de la solution et à assurer un flux continu. L'énergie électrique requise à la mise sous pression est estimée à partir de la masse volumique, le rendement volumétrique de la pompe ainsi *biocrude* que de la différence de pression et calculée à l'aide de PROSIMPLUS®.

$E_{chaleur}$ correspond à l'énergie thermique nécessaire pour chauffer et maintenir le réacteur à température voulue. Cette énergie thermique est calculée à l'aide de HYSYS®, comme étant l'énergie nécessaire pour porter la solution (biomasse + eau) à température de réaction.

Dans le cadre de ce travail, on cherche à valoriser le *biocrude* sous forme énergétique, et favoriser la proportion de *biohuile* dans le *biocrude*. On définit l'efficacité énergétique (ε) comme le rapport de l'énergie $E_{biocrude}$ contenue dans le *biocrude* sur l'énergie apportée au système [215] :

$$\varepsilon = \frac{E_{biocrude}}{E_{entrée}} \quad (28)$$

3. Etude de la liquéfaction hydrothermale en autoclave batch : exemples des drêches de cassis et des drêches de brasserie

Ce chapitre présente les résultats obtenus sur la liquéfaction des drêches de cassis et drêches de brasserie, deux résidus à la composition différente. En faisant varier la température et le temps de réaction, il est possible de définir des conditions optimales sous lesquelles la production de *biohuile* est favorisée. Les résultats obtenus permettent de définir le potentiel respectif de chaque résidu pour la production de *biohuile*, et de calculer l'efficacité énergétique du procédé. La composition des produits y est également discutée au regard de la composition initiale de chacune des biomasses. Les résultats de cette étude servent de base de comparaison aux essais réalisés sur le pilote continu, décrits plus loin.

L'influence du broyage est également étudiée.

3.1. Influence de la granulométrie

Les drêches de brasserie et de cassis sont des résidus agroalimentaires laissés après extraction, n'ayant subi aucun traitement à posteriori. Ils présentent une granulométrie supérieure à 1mm. En amont de cette thèse, plusieurs essais sur les drêches de cassis non broyées ont été menés en batch [8]. L'influence de la granulométrie a été étudiée ici.

3.1.1. Sur la réactivité de la biomasse

Pour certains constituants, des études ont mis en évidence que certaines réactions avaient lieu en surface de particule lors de la liquéfaction (1.6.1). L'influence du broyage a donc été étudiée sur la réactivité du mélange. De la même façon que pour des essais en calorimétrie, sous une même puissance, nous étudions l'évolution de la température, afin de voir si des différences existent entre biomasse broyée ou non. Les essais sont réalisés pour une consigne de température de 300 °C (méthode décrite au 2.2.3.2) sur des solutions contenant 10% de matière sèche, broyée ou non. Les courbes de suivi de température, obtenues pour les solutions contenant les biomasses broyées et non broyées, sont fournies Figure 25 et Figure 26. Elles sont comparées à celle d'une solution référence contenant la même masse en eau (300 g).

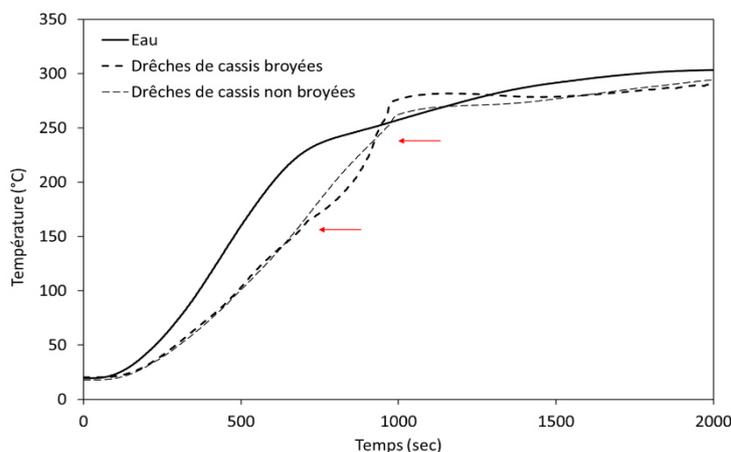


Figure 25 : Suivis de température lors de la chauffe des drêches de cassis

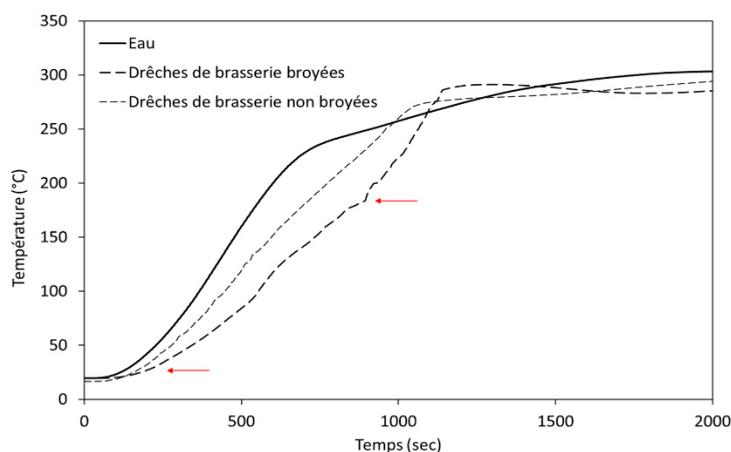


Figure 26 : Suivis de température lors de la chauffe des drêches de brasserie

Dans un premier temps, on remarque un décrochage rapide des courbes de température contenant 10 % de biomasse, aussi bien pour les drêches broyées que non broyées. Les capacités thermiques des solutions contenant les biomasses étant inférieures à celle de l'eau, sous une même puissance, l'augmentation de la température devrait donc être plus rapide. Cependant, la solubilisation des sucres peut s'opérer à faible température et être légèrement endothermique, expliquant ainsi le retard de la montée en température constatée pour les solutions contenant de la biomasse.

Dans un deuxième temps, pour les drêches broyées, la montée en température ralentit en dessous de 180 °C, avant de connaître une accélération soudaine au-dessus de 180 °C, et d'atteindre des températures supérieures à celle atteinte par l'eau ou les solutions contenant les drêches non broyées. L'allure des courbes de température suggèrent successivement des réactions endothermiques suivies de réactions exothermiques. Pour de plus longs temps de palier et des températures plus importantes, les courbes de température pour les drêches broyées et non broyées deviennent similaires. L'impact

du broyage est donc principalement visible lors de la montée, sous des températures plus faibles. Sous 170 °C, Zhang et al. [55] ont mis en évidence que le broyage de tiges de maïs présentait un effet synergique important avec un traitement hydrothermal, favorisant la solubilisation et la production de sucres, expliquant ainsi que le caractère endothermique soit légèrement plus marqué pour les drêches broyées. Il est possible que le broyage affecte significativement la solubilisation de l'hémicellulose et vienne faciliter la transformation, ce qui expliquerait le caractère endothermique légèrement plus marquée pour les drêches de brasserie.

3.1.2. Sur la quantité de *biohuile* extractible

En plus d'observer une différence lors de la montée en température, le broyage semble également avoir une influence sur la quantité de *biohuile* que l'on peut extraire après séchage, du *biocrude* (Figure 27) :

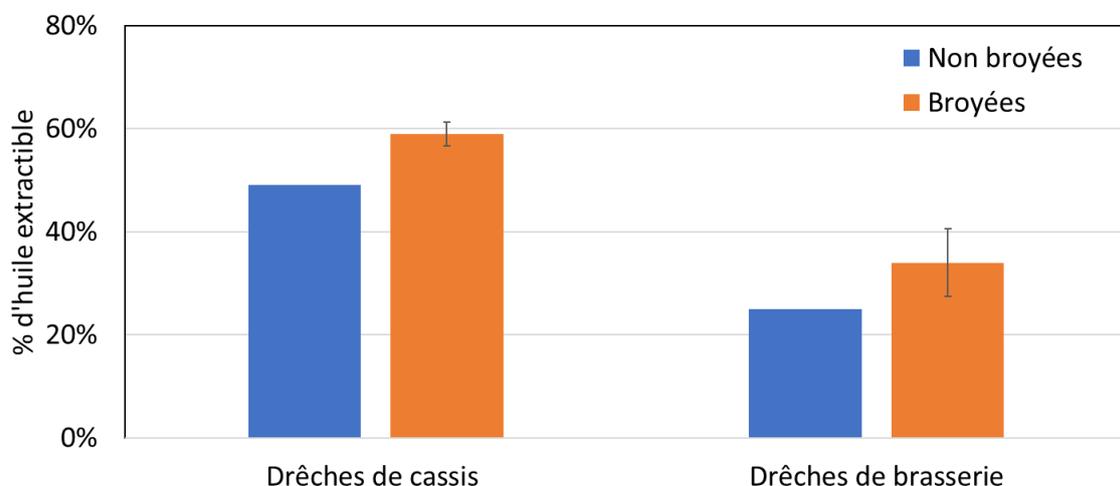


Figure 27 : Pourcentages massiques de *biohuile* extractible des *biocrudes* (300 °C, 15 minutes)

Cela suggère qu'une partie de la biomasse initialement insoluble dans l'acétate d'éthyle est transformée en *biohuile*. Sato et al. [216] ont mis en évidence que le broyage permettait d'augmenter la surface spécifique de la biomasse, favorisant la solubilisation de matière organique sous 250 °C, diminuant ainsi le rendement de solide obtenu. Pour des diamètres supérieurs à 100 µm, il semble cependant que la taille des particules joue peu sur la solubilisation de la matière organique en phase aqueuse. Ainsi, il est possible que la fraction de biomasse qui présente une granulométrie plus faible ait été plus facilement hydrolysée, et ait davantage participé à la formation de *biohuile*.

Ces résultats expliquent les différences de rendement constatées avec les travaux de Maxime Déniel, réalisés sur les drêches de cassis non broyées [47]. Afin de comparer les résultats obtenus sur le pilote continu avec ceux du batch, les biomasses utilisées ont été utilisées broyées dans les deux cas.

3.2. Influence de la température

Les essais ont été menés sur l'autoclave batch avec une rampe de température constante selon la méthode décrite précédemment (2.2.3.1), sur des solutions contenant 10 % de matière sèche et une vitesse de chauffe de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Dans un premier temps, l'influence de la température est étudiée pour un temps de réaction de 15 minutes, proche du temps de séjour théorique τ du pilote continu (5). Les optima de température obtenus pour la production de *biohuile* à partir des ressources seront retenus comme consignes de température pour les essais menés sur le pilote continu.

3.2.1. Sur la quantité de *biohuile* extractible

L'aspect des *biocrudes* évolue avec la température (Figure 28, Figure 29) :

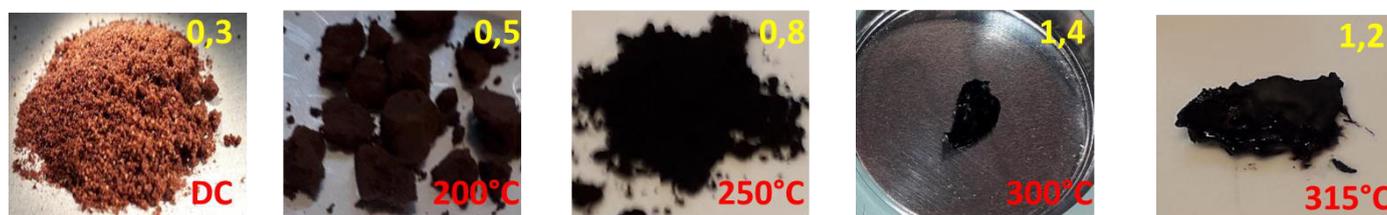


Figure 28 : Biocrudes issus de la liquéfaction des drêches de cassis (en jaune, rapports des masses de biohuile et biochar)

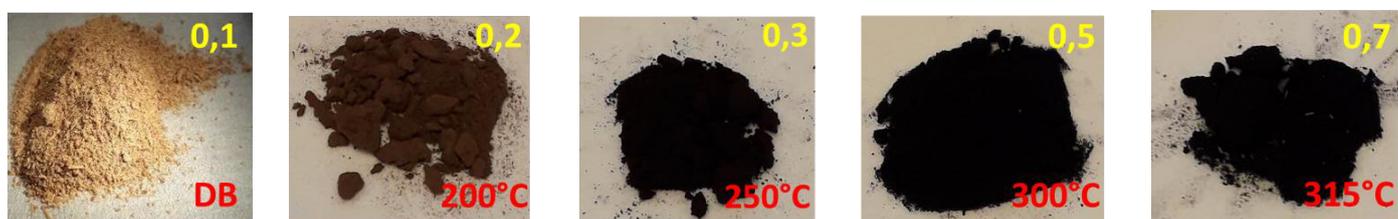


Figure 29 : Biocrudes issus de la liquéfaction des drêches de brasserie (en jaune, rapports des masses de biohuile et biochar)

On observe pour les deux biomasses que le *biocrude* obtenu après liquéfaction noircit avec des températures croissantes. On remarque également un changement d'aspect pour le *biocrude* issu de la liquéfaction de drêches de cassis entre 250 °C et 300 °C. Au-delà de cette température, le *biocrude* présente un aspect huileux plutôt qu'un aspect de poudre noire, obtenu pour des températures plus faibles (200-250 °C), comme pour ceux issus de la transformation de drêches de brasserie. Il semble donc exister une température de transition au-delà de laquelle nous favorisons la production de

biohuile dans le *biocrude*. Cet aspect se caractérise par le ratio des masses de *biohuile* sur celles de *biochar* des *biocrudes* (valeurs en jaune sur les Figure 28 et Figure 29). Lorsque ce ratio est supérieur à 1, nous constatons bien un aspect huileux.

3.2.2. Sur les rendements massiques

L'influence de la température sur les rendements massiques des produits a été étudiée. Des bilans sur le carbone ont été réalisés, afin de vérifier que l'on récupère la totalité des produits, et de valider les calculs de rendements massiques. Il varie pour les essais sur les drêches de brasserie entre 89,68 % et 107 %. Pour les drêches de cassis, il est compris entre 91,2 % et 114,5 %. Les résultats sous 15 minutes de temps de réaction sont présentés Figure 30 et Figure 31. Il est considéré pour les essais en batch, que le bilan en masse boucle à 100 %, le rendement en phase aqueuse étant obtenu par différence des autres rendements.

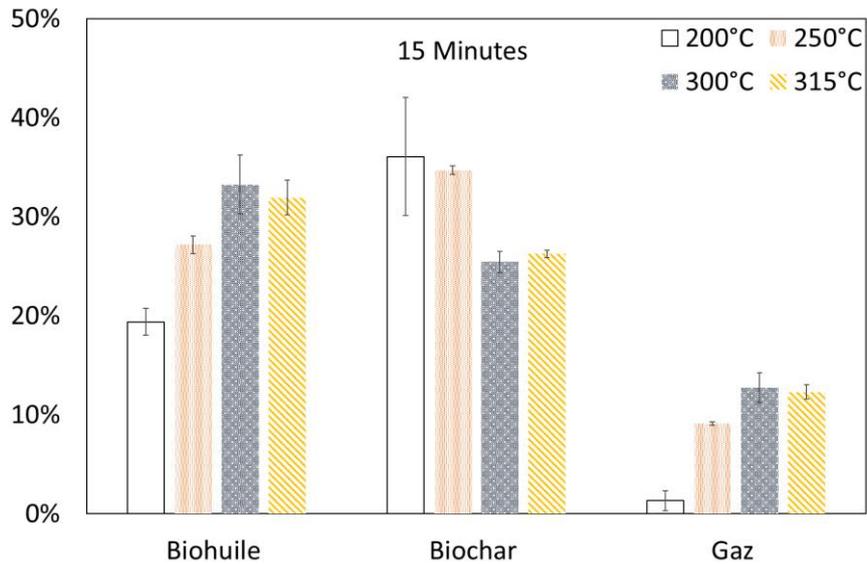


Figure 30 : Rendements des produits de liquéfaction des drêches de cassis (15 min)

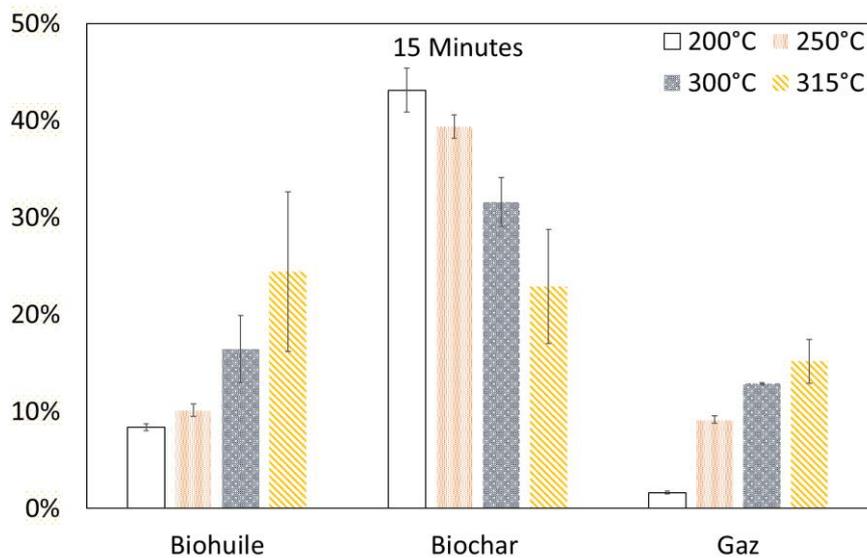


Figure 31 : Rendements des produits de liquéfaction des drêches de brasserie (15 min)

3.2.2.1. Sur la production de biohuile

Pour les deux biomasses, le rendement en *biohuile* à 200 °C est relativement proche du taux initial de lipides des deux biomasses (6,2 % pour les drêches de brasserie et 20,7 % pour les drêches de cassis). Cela suggère que la *biohuile* produite provient directement des composés extractibles tels que les lipides n'ayant pas été convertis. De même, les rendements importants en *biochar* sous 200 °C sont principalement dus à la biomasse n'ayant pas été transformée. Une analyse des *biochars* sous l'effet des températures croissantes est présentée plus loin dans cette partie.

Des températures croissantes permettent une augmentation significative des rendements massiques de *biohuile*. Plus particulièrement, nous observons entre 250 °C et 300 °C que le rendement passe respectivement pour les drêches de brasserie de 10,2 % ± 0,6 % à 16 % ± 4 %, et pour les drêches de cassis de 27,2 % ± 0,9 % à 34 % ± 4 %. Pour les deux biomasses, de l'huile est donc produite et provient de la décomposition de certains constituants, ayant ensuite condensé.

Sous les mêmes conditions opératoires, les différences de rendement en *biohuile* s'expliquent par les différentes concentrations en lipides, protéines et carbohydrates des résidus étudiés. On retrouve ainsi les tendances de rendement en *biohuile* obtenues par Aierzhati et al. [38] selon la composition des résidus ; une biomasse initialement riche en lipides produit davantage d'huile qu'une biomasse riche en carbohydrates favorisant la production de *biochar*. Des essais à plus haute température n'ont pu être réalisés sur le réacteur batch, mais il serait intéressant d'observer si les drêches de brasserie atteignent également un plateau de rendement en *biohuile* comme observé par Aierzhati et al. [38] pour des résidus riches en carbohydrates.

La production de *biohuile* à partir des drêches de cassis atteint son maximum à 300 °C, alors que la production d'huile avec les drêches de brasserie semble toujours augmenter, suggérant que l'optimum de température n'est pas encore atteint. Les résultats obtenus ici avec les drêches de cassis confirment les essais de Maxime Déniel, où un optimum de température de 310 °C est annoncé pour les drêches de cassis [47]. Pour une température de 300 °C, le rendement pour les drêches de brasserie est proche de 16 % contre 12 % pour les drêches non broyées.

Des *biohuiles* produites pour les conditions les plus (315 °C, 60 minutes) et les moins extrêmes (200 °C, 0 minute) ont été analysées en GC-MS (Figure 32, Figure 33). Les composés identifiés ont été regroupés par familles. Bien que cette analyse ne permette pas la quantification, l'aire relative des pics a été utilisée afin de comparer l'évolution des familles de composés entre les essais sous l'effet des conditions opératoires, (Figure 34, Figure 35).

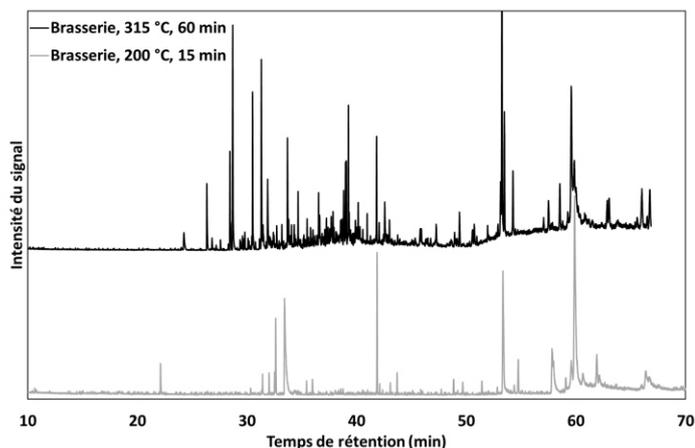


Figure 32 : Chromatogrammes GC-MS des biohuiles de liquéfaction des drêches de brasserie

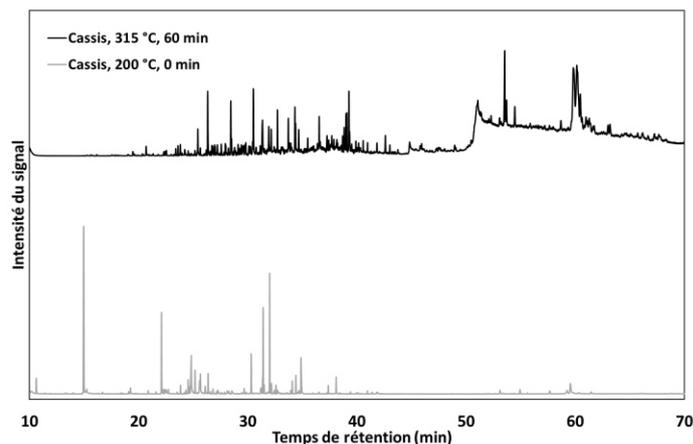


Figure 33 : Chromatogrammes GC-MS des biohuiles de liquéfaction des drêches de cassis

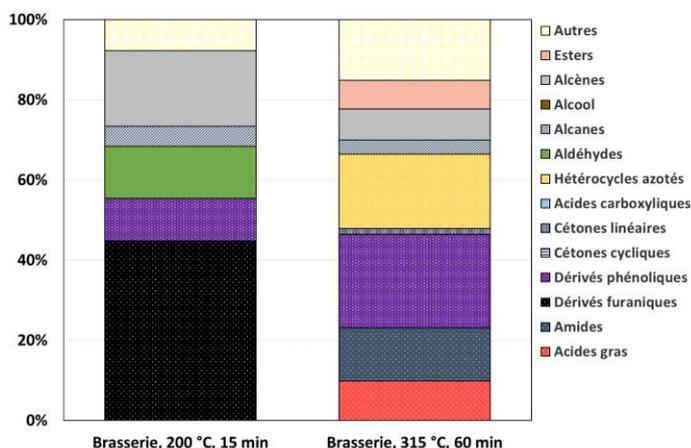


Figure 34 : Familles de composés dans les biohuiles de liquéfaction des drêches de brasserie

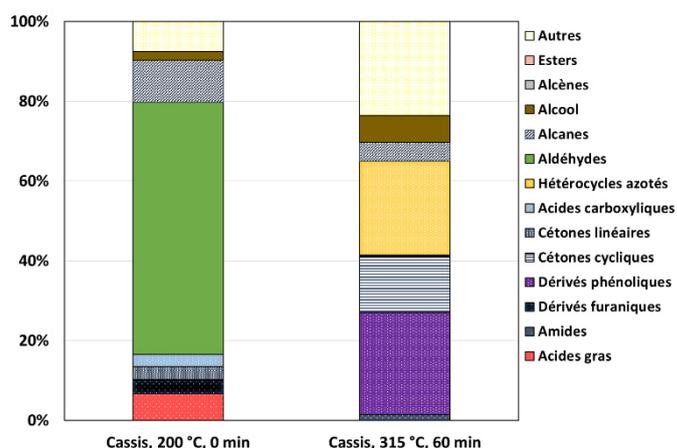


Figure 35 : Familles de composés dans les biohuiles de liquéfaction des drêches de cassis

NB : l'alcool éthylique est la principale source d'alcool. Il est possible que sa présence soit due au nettoyage du matériel. De plus, en raison des difficultés liées à l'essai sur les drêches de brasserie à 200 °C et 0 minute, c'est le chromatogramme de la biohuile obtenue pour 15 minutes de temps de palier qui est présenté.

Sous 200 °C, nous observons dans les *biohuiles*, la présence de composés provenant principalement de la décomposition des sucres [8], des dérivés furaniques pour les drêches de brasserie, et des aldéhydes pour les drêches de cassis. L'influence de la composition de la biomasse reste donc particulièrement visible à ce niveau. Nous observons en revanche la présence des mêmes familles de composés sous des conditions plus sévères (315 °C, 60 minutes).

L'apparition d'hétérocycles azotés provient de la décomposition des protéines, unique source d'azote dans les biomasses. Les produits de décomposition réagissent avec les sucres libérés [47]. On observe

également l'apparition d'amides pour les drêches de cassis, due à la réaction entre acides gras et les acides aminés.

Nous observons également une augmentation sensible de la fraction de phénoliques, dont l'origine peut être imputée à la présence initiale de carbohydrates. La lignine se décompose principalement en composés phénoliques et aromatiques benzéniques sous l'effet de la température [8], [217]. Cependant, sous de faibles températures, la décomposition des composés furaniques issus de la déshydratation des sucres [8], [218] peut également être à l'origine de ces composés phénoliques. Dans le cas présent, c'est d'ailleurs la voie qui semble privilégiée, puisque l'on retrouve ces composés dans la *biohuile* après liquéfaction des drêches de brasserie, bien que la concentration en lignine y soit initialement inférieure. Nous observons également la présence de cétones cycliques issus de la décomposition des sucres [8].

L'analyse GC-MS permet de mettre en évidence que des composés issus de la décomposition des protéines et des sucres ont condensé et participé à la formation de *biohuile* pour les conditions les plus sévères utilisées. Ces résultats sont cohérents avec les travaux de Maxime Déniel, où ces composés ont été identifiés dans la *biohuile*, et pour certains également dans la phase aqueuse.

Ces chromatogrammes présentent la fraction légère de la *biohuile* produite, et une partie des composés lourds ne sont pas analysés par cette méthode. La fraction analysée présente néanmoins une quantité plus importante d'hétérocycles azotés et oxygénés que l'huile de schiste ou le pétrole brut. Une étape de raffinage permettant la désoxygénation ainsi que la dénitrogénéation est nécessaire [219].

On observe une dérive des chromatogrammes pour les deux biomasses pour de longs temps d'analyse, due à la présence de composés plus lourds, difficilement volatilisables sous 250 °C et donc difficilement visibles en GC-MS.

Sous l'effet de la température, les triglycérides présents dans la biomasse se décomposent en acides gras et glycérol. Holliday et al. [220] ont montré que la conversion des huiles végétales par liquéfaction hydrothermale permettait d'obtenir un rendement de près de 97% en acides gras pour des températures variant entre 260°C et 280 °C et des temps de paliers de quelques minutes. De plus, les acides gras sont relativement stables sous les températures de cette étude. Il est donc cohérent d'en trouver dès lors que la biomasse présente initialement des lipides. Leur présence étant suspectée, et à l'origine des dérives des chromatogrammes, la *biohuile* issue de la liquéfaction de drêches de cassis a été méthylée et analysée par GC-MS (Figure 36).

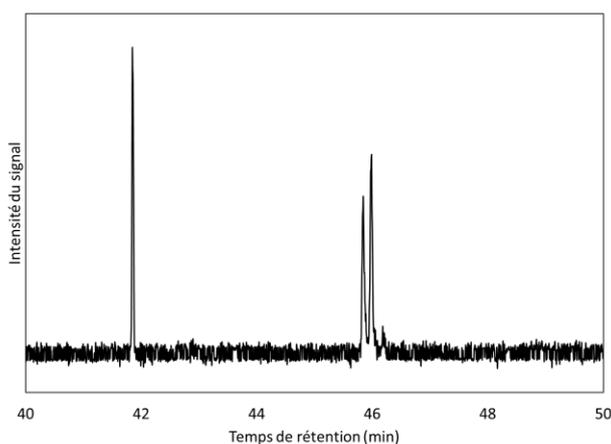


Figure 36 : Chromatogramme de la biohuile de liquéfaction des drêches de cassis (300 °C, 15min) après méthylation

Les pics n'ont pu être directement identifiés par comparaison des spectres avec ceux de la bibliothèque NIST. Les spectres obtenus pour les trois pics ont été comparés avec ceux de la bibliothèque en ligne Lipidweb [221]. Initialement, nous avons 45,8 % d'acide linoléique, 34,9 % d'acide oléique et 19,3 % d'acide palmitique présents dans les drêches de cassis [47]. Ces informations ont permis d'orienter la recherche en priorité sur les esters de ces acides gras (Tableau 8) :

Tableau 8 : Esters identifiés après méthylation de la biohuile de liquéfaction (Drêches de cassis)

Temps de rétention (min)	Identification des pics
41,86	Esther méthylique de l'acide palmitique
45,84	Esther méthylique de l'acide oléique
45,99	Esther méthylique de l'acide linoléique

En comparant l'aire relative des pics, nous obtenons principalement l'ester méthylique de l'acide linoléique (38,5%), l'ester de l'acide oléique (26,9%), et celui de l'acide palmitique (24,7%), ce qui est cohérent avec les résultats de Déniel et al. [222] qui rapportent l'acide linoléique comme composé majoritaire de la *biohuile* issue de la liquéfaction de drêches de cassis sous 300 °C et 60 minutes de temps de réaction. Ren et al. [223] observent la présence majoritaire de l'acide oléique dans la *biohuile* obtenue à partir de micro-algues sous 310 °C, représentant près de 64 % de la composition de la *biohuile*. Les acides gras sont donc bien présents dans la *biohuile*, et bien que difficilement identifiables par GC-MS, peuvent représenter une fraction majoritaire de la *biohuile* produite. Des analyses GPC sont présentées dans la partie 6.5.3.2 et permettent de conclure à leur présence majoritaire dans les *biohuiles* de liquéfaction des drêches de cassis (300 °C, 15 min) et des drêches de brasserie (315°C, 15 min).

3.2.2.2. Sur la production de biochar

On observe pour les deux biomasses la diminution de la quantité de *biochar* sous l'effet de la température, particulièrement marquée entre 250 °C et 300 °C. Le *biochar*, défini dans cette étude comme la fraction insoluble du *biocrude* dans l'acétate d'éthyle, peut ainsi correspondre à une fraction résiduelle de biomasse n'ayant pas été convertie, une fraction ayant directement carbonisé (*biochar* primaire) et à une fraction de composés lourds ayant condensé au cours de la réaction (*biochar* secondaire). Afin de rendre compte de l'influence de la température sur la décomposition de la biomasse et la formation de *biochar*, les *biochars* ont pu être analysés par infrarouge (Figure 37 et Figure 38).

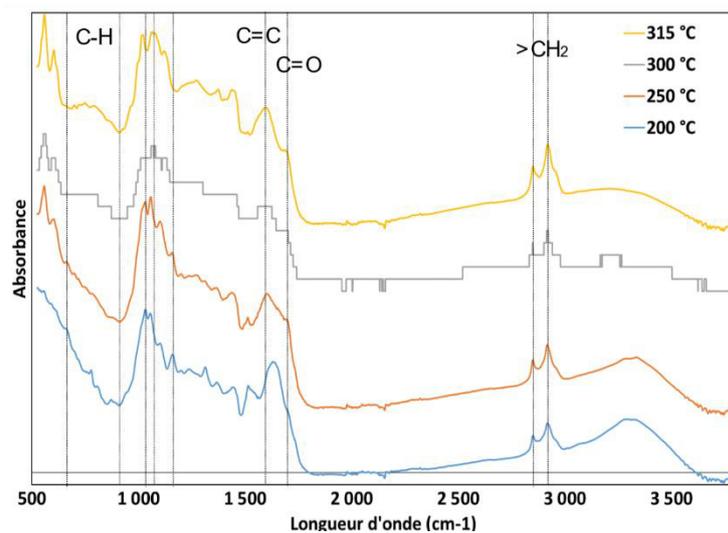


Figure 37 : Spectres infrarouges des biochars (Drêches de cassis, 15 minutes de temps de palier)

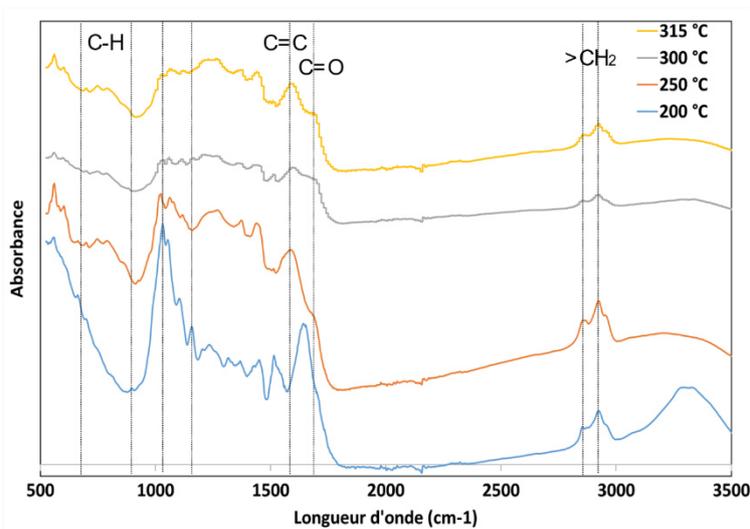


Figure 38 : Spectres infrarouges des biochars (Drêches de brasserie, 15 minutes de temps de palier)

Les analyses infrarouges des *biochars* obtenus après liquéfaction permet d'observer les tendances d'apparition ou de disparition de certains groupes fonctionnels. Elles ne permettent pas de conclure sur leur composition, cependant, nous remarquons quelques tendances communes pour les deux biomasses.

Nous observons une diminution de l'intensité des pics à 1030 et 1050 cm^{-1} , en particulier pour les *biochars* des drêches de brasserie, pouvant correspondre à l'étirement de la liaison C-O, et révéler la présence de groupes d'alcool primaire [224]. Les spectres d'hémicellulose et de cellulose présentent également un pic important sous cette longueur d'onde, suggérant que les pics observés peuvent être liés à la présence de saccharides. L'affaïssement de ces pics peut révéler la transformation de ces constituants avec la température [225], ce qui reste cohérent avec la diminution de la quantité de *biochar* observé, surtout visible pour les drêches de brasserie, plus riches en hémicellulose. Il semble également que les composés insaturés présentant une double liaison C=C, disparaissent sous l'effet de la température (affaïssement du pic à 1620-1650 cm^{-1} [224]).

Nous observons une bosse apparaissant avec des températures croissantes pour de faibles longueurs d'onde (670-900 cm^{-1}) pour les deux biomasses. Cette réponse correspond à une déformation d'une liaison C-H provenant de composés aromatiques [224]. D'autres indices tels que l'élargissement du pic entre 1030 et 1130 cm^{-1} provoqué par la déformation de la liaison C-H de composés aromatiques, l'augmentation de la bosse à partir 1200 cm^{-1} pouvant être dû à la présence de phénoliques [224], ou encore l'apparition d'un pic autour de 1600 cm^{-1} dû à la présence d'une liaison C=C d'un squelette aromatique [224], [226] viennent confirmer la présence de ce type de composés. L'aromatisation du *biochar* sous la température est également observée dans d'autres études dans lesquelles plusieurs biomasses ont pu être testées [225], [226].

L'apparition d'autres pics, tels que celui identifié entre 1590 et 1630 cm^{-1} ou à 1700 cm^{-1} peuvent provenir de la condensation de composés lourds, parmi lesquels des d'amides [224], [227] ou des dérivés d'acides carboxyliques dont des dérivés d'acides gras [227].

On observe la présence de deux pics à 2850 et 2920 cm^{-1} . Ces pics sont dus aux vibrations symétriques et asymétriques de groupes alcènes [224], que l'on retrouve dans les *biochars* de plusieurs biomasses [226] mais également dans différents résidus agroalimentaires [226].

L'analyse des *biochars* par infrarouge permet de mettre en évidence que ce dernier correspond à la somme de biomasse non convertie et de *biochar* formé. Nous observons la disparition de pics, imputables à la présence de saccharides et l'apparition de composés lourds et aromatiques. Cela indique que plus la température est élevée, meilleure est la conversion, d'où une diminution des

rendements en *biochar* sous l'effet de la température, mais également, plus nous favorisons la proportion de composés aromatiques et lourds.

Enfin, il semble que les drêches de brasserie soient plus sensibles à la température, leurs spectres étant plus affectés que ceux des drêches de cassis. Cette différence peut en partie s'expliquer par une présence plus importante d'hémicellulose, composé amorphe se convertissant plus facilement sous ces températures.

3.2.2.3. Sur la production de gaz

Pour les deux biomasses, nous observons que les rendements en gaz augmentent avec la température, jusqu'à 300 °C et se stabilisent (Figure 30, Figure 31). Sous les températures considérées, le gaz produit en majorité est le dioxyde de carbone (> 90 %). À partir de 300 °C, nous constatons l'apparition de CO pouvant représenter jusqu'à 6 % de la composition molaire du gaz. Sous ces températures, les formations de CH₄ et de H₂ ne sont pas favorisées. On en retrouve cependant des traces (0,1-0,4 %). On retrouve également des ppm d'hydrocarbures, ainsi que du sulfure d'hydrogène, dont la concentration varie entre 50 et 400 ppm pour les mesures effectuées. Ces gaz devront donc être traités avant rejet dans la nature.

On observe dans un premier temps que la formation de gaz a principalement lieu entre 250 °C et 300 °C pour les deux biomasses. De plus, nous obtenons des rendements en gaz qui sont proches, au-delà de 300 °C pour les drêches de cassis (12,8-12,3 %) et les drêches de brasserie (12,9-15,1 %). Les rendements sont similaires pour les deux résidus, et il est probable que les composés à l'origine de la décarboxylation se retrouvent dans les deux biomasses en quantité similaire. Les résultats des essais réalisés sur des molécules modèles par Maxime Déniel [47] semblent suggérer que la production de gaz soit plus forte en présence de sucres et d'acides aminés (mélange binaire glucose-acide glutamique). Il se peut donc que le CO₂ produit puisse provenir en partie de la transformation des protéines et des sucres.

3.2.3. Sur l'efficacité énergétique

L'objectif de la liquéfaction est de favoriser la production d'une *biohuile* à fort pouvoir calorifique. Pour cela, il est essentiel de maximiser la récupération du carbone dans le *biocrude*, en

particulier dans la *biohuile*. La distribution du carbone pour différentes températures est présentée Figure 39 et Figure 40 :

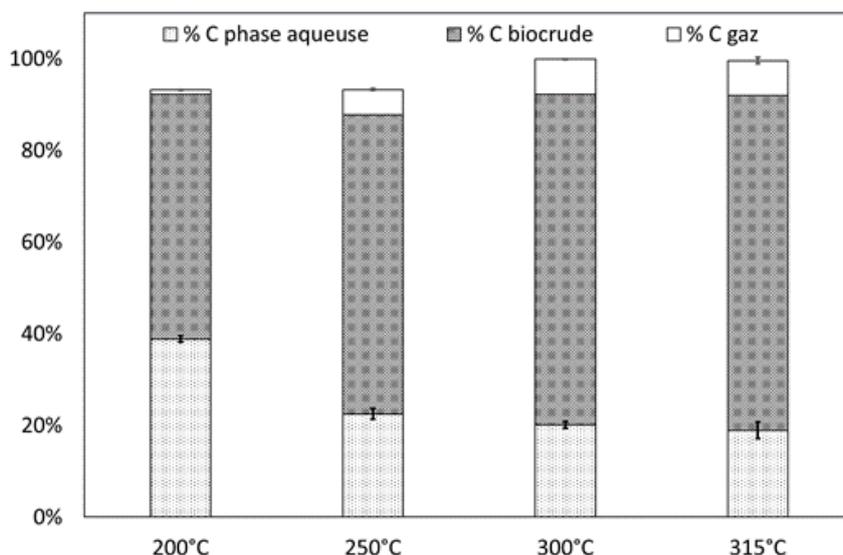


Figure 39 : Répartition du carbone entre les différents produits de liquéfaction des drêches de brasserie (15 min)

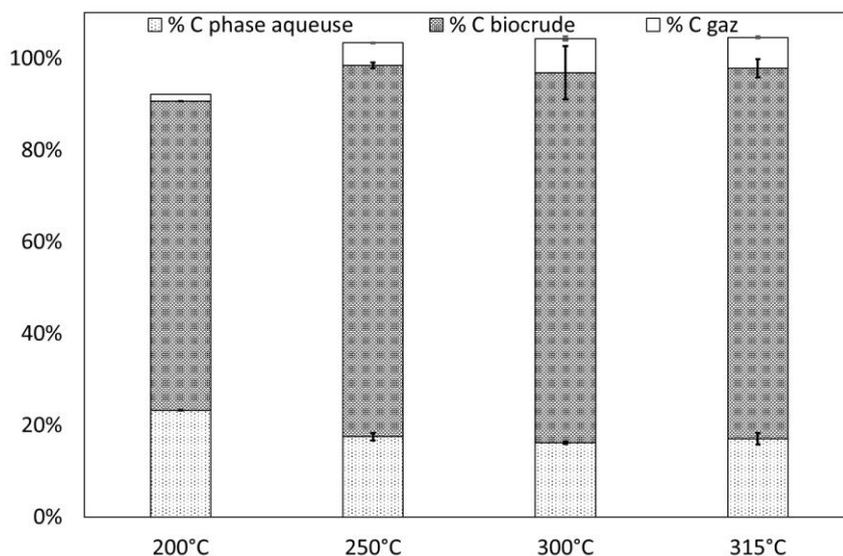


Figure 40 : Répartition du carbone entre les différents produits de liquéfaction des drêches de cassis (15 min)

NB : Les bilans de carbone réalisés sur les drêches de cassis pour des températures supérieures à 300 °C bouclent initialement à 120%. Lorsque le biocrude présente une consistance visqueuse, une croûte imperméable se forme, limitant la diffusion de l'eau et son évaporation. Ainsi, près de 18% d'eau résiduelle était présente dans le biocrude issu de la liquéfaction de drêches de cassis après séchage sous hotte (300 °C, 15min). Après correction de cette valeur, nous retrouvons un bilan en carbone proche de 100 %.

Plus la température est élevée, plus nous favorisons la récupération du carbone dans le *biocrude* et le gaz, et l'on diminue la concentration de carbone dissout en phase aqueuse, qui stagne à partir de 300 °C. À basse température, les premières réactions d'hydrolyse permettent la solubilisation de certains composés. Une partie des composés organiques sont ensuite transformés sous forme de gaz et sous forme de composés qui se condensent dans les *biohuiles*, augmentant ainsi son rendement, tels que les composés phénoliques, azotés ou les cétones (Figure 32, Figure 33).

La température impacte peu la distribution de carbone entre 300 et 315°C. Cela reste cohérent avec l'évolution des rendements de gaz avec la température, indiquant que les réactions de décarboxylation prenaient principalement place entre 200 °C et 300 °C.

La décarboxylation n'est cependant pas la seule voie permettant de diminuer la concentration en oxygène de la biomasse (Figure 41). Nous observons une diminution importante des ratios molaires O/C lorsque la biomasse est chauffée sous 200 °C, ainsi qu'une diminution des ratios H/C, plus marquée pour les drêches de brasserie. Cela suggère que sous 200 °C, les réactions de déshydratation ont également lieu, et permettent une désoxygénation de la biomasse sans perte de carbone. Il est probable que la déshydratation se passe tout au long de la transformation, mais soit plus difficile à observer, conjointement aux réactions de décarboxylation, entre 200°C et 250°C.

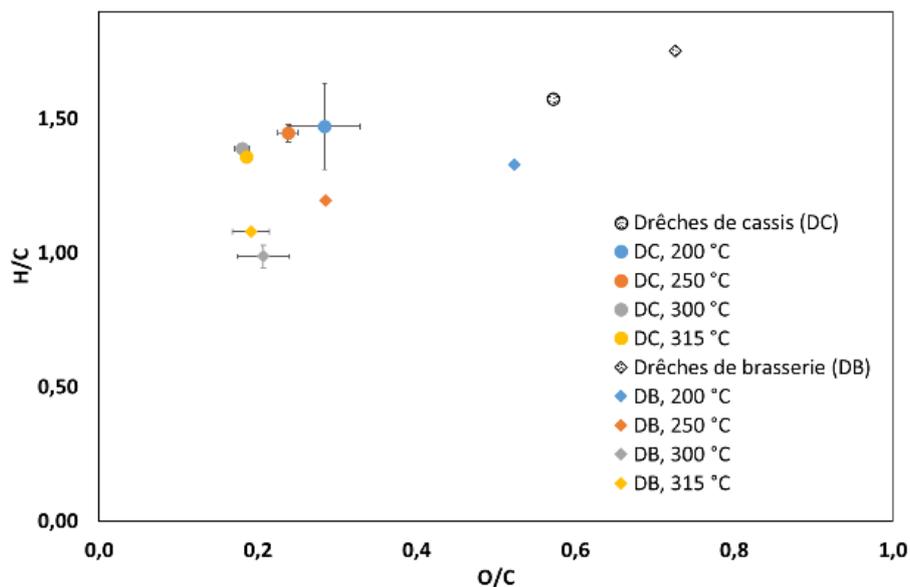


Figure 41 : Diagramme Van Krevelen pour les biocrudes obtenus sous différentes températures (15 min)

Les modifications dans la composition élémentaire sont plus importantes pour les drêches de brasserie que pour les drêches de cassis. Cela confirme que les drêches de brasserie sont plus sensibles que les drêches de cassis, comme le suggère également l'évolution des rendements en *biochar* sous l'effet de la température et les analyses infrarouges.

Sous de plus fortes températures, on favorise la désoxygénation de la biomasse, et la récupération du carbone dans le *biocrude* (Figure 41), ce qui permet d'augmenter sa densité énergétique, et donc son pouvoir calorifique.

L'efficacité énergétique a également été calculée pour chaque température à partir des mesures de PCS (Pouvoir Calorifique Supérieur) réalisées en bombe calorimétrique. Seule l'énergie thermique nécessaire à chauffer la solution est prise en compte dans le calcul, et estimée à l'aide du logiciel HYSYS®.

Tableau 9 : Évolution des PCS des biocrudes et de l'efficacité énergétique (DC)

	Température (°C)	PCS (MJ·kg ⁻¹)	Rapport des PCS	Efficacité énergétique
CASSIS	-	23,7	1	-
	200	28,2	1,2	50 ± 1 %
	250	30,5	1,3	56,27 ± 0,02 %
	300	33,0	1,4	51,5 ± 0,8 %
	315	33,8	1,4	53 ± 1 %

Tableau 10 : Évolution des PCS des biocrudes et de l'efficacité énergétique (DB)

	Température (°C)	PCS (MJ·kg ⁻¹)	Rapport des PCS	Efficacité énergétique
BRASSERIE	DB	19,8	1,0	-
	200	23,4	1,2	44 ± 2 %
	250	29,9	1,5	53 ± 4 %
	300	33,6	1,7	51 ± 1 %
	315	33,8	1,7	51 ± 1 %

La densification énergétique est plus importante avec la température pour les deux biomasses (rapport des PCS avec la biomasse). Pour des températures supérieures à 250 °C, plus de 70 % du carbone est récupéré sous forme de *biocrude* (Figure 39, Figure 40). Les *biocrudes* obtenus à plus haute température présentent moins de *biochar* et un meilleur PCS. L'efficacité énergétique semble stagner, à cause des rendements en *biocrude* qui décroissent légèrement (diminution des rendements en *biochar*), contrebalançant l'augmentation de leur PCS. La récupération de la chaleur des effluents sortants permettrait de diminuer significativement l'apport d'énergie nécessaire à la chauffe, à l'aide d'échangeurs de chaleur. De plus, une part significative de matière organique se trouve solubilisée en

phase aqueuse. Son recyclage, à étudier, permettrait sa saturation, et éventuellement d'améliorer les rendements en *biohuile* par condensation [43].

3.3. Influence du temps de palier

Le temps de séjour théorique τ du pilote continu (*HYDROLIQ*) est de 20 minutes, cependant l'étude de la distribution de temps de séjour indique que le pic de concentration du traceur sort avant cette durée, et que suivant l'agitation, le temps de séjour moyen varie. Dans les conditions du pilote, l'agitation est fixée entre 100 et 150 tours·min⁻¹, une agitation plus faible n'étant pas possible. Dans ces conditions, le pic sort avant 10 minutes, et la moitié de la quantité du traceur est déjà sortie au bout de 15 minutes (partie 5). Afin de comparer les résultats, des essais à plus court temps de réaction ont été réalisés en batch (0 min). Des essais longs (60 min) ont également été réalisés, afin de connaître les conditions optimales et dimensionner correctement le réacteur pour favoriser la production de *biohuile*. Les rendements des différents produits ainsi que la composition des phases aqueuses ont été étudiés.

3.3.1. Sur la production de *biohuile*

Les rendements en *biohuile* en fonction des temps de palier sont représentés sur les Figure 42 et Figure 43 :

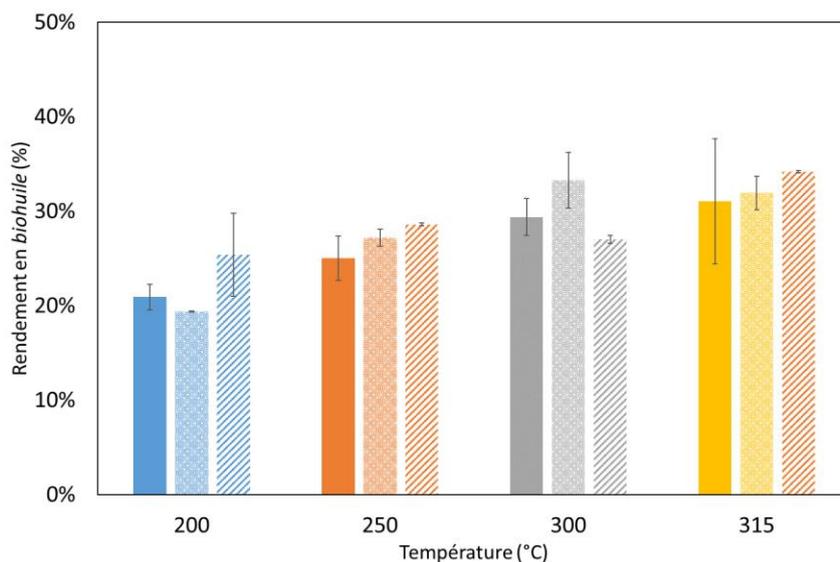


Figure 42 : Rendements en biohuile issue de la liquéfaction des drêches de cassis. De gauche à droite : (0 - 15- 60 min)

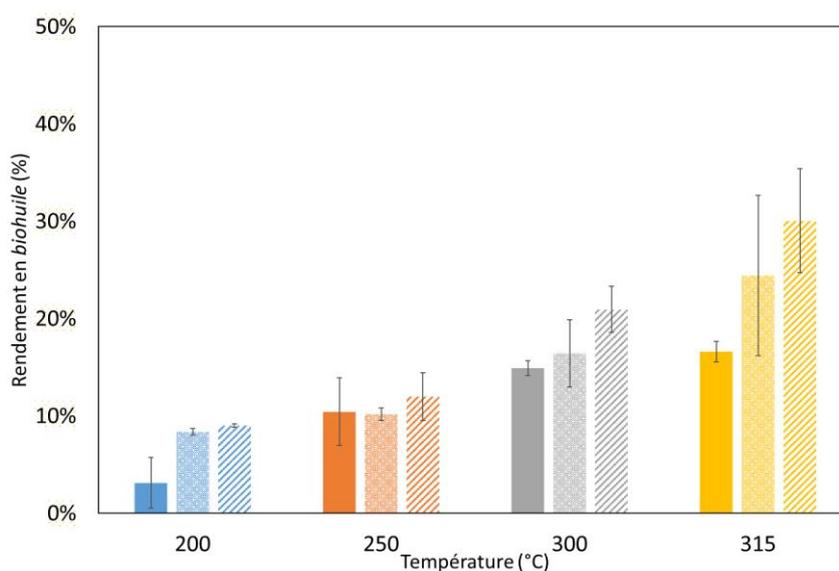


Figure 43 : Rendements en biohuile issue de la liquéfaction des drêches de brasserie. De gauche à droite : (0- 15- 60 min)

Pour la majorité des températures, la production de *biohuile* est favorisée sous de longs temps de palier. Les températures plus importantes contribuent à une meilleure décomposition de la biomasse, et donc la production d'une plus grande quantité de *biohuile*. On remarque cependant une diminution du rendement en *biohuile* à 300 °C pour les drêches de cassis. L'utilisation d'un réacteur fermé et une chauffe plutôt lente viennent favoriser la rencontre d'intermédiaires de réactions qui profite à la production de *biochar* secondaire.

Ces observations sont partagées par Hadhoum et al. [65] ayant une diminution de la quantité de *biohuile* obtenue à partir d'effluents d'huilerie, au profit de la quantité de gaz et de *biochar* entre 30 et 45 minutes de temps de réaction sous 280 °C. On observe également cette diminution de *biohuile* au profit de la production de *biochar* et de gaz dans l'étude de Minowa et al. [228], sur la décomposition hydrothermale de la cellulose, où des réactions participant à la formation de *biochar* secondaire sont favorisées pour un temps de réaction longs (plus de 30 minutes), sous 350 °C. De longs temps de séjour peuvent en effet favoriser la production de *biochar* à partir de la réaction secondaire de certains composés de la *biohuile* produite.

3.3.2. Sur la production de gaz

Précédemment, nous avons observé peu d'influence de la température sur les rendements en gaz entre 300 et 315°C, suggérant que les réactions de décarboxylation étaient complètes sous 300 °C. L'influence du temps de palier a été étudiée sur ces rendements :

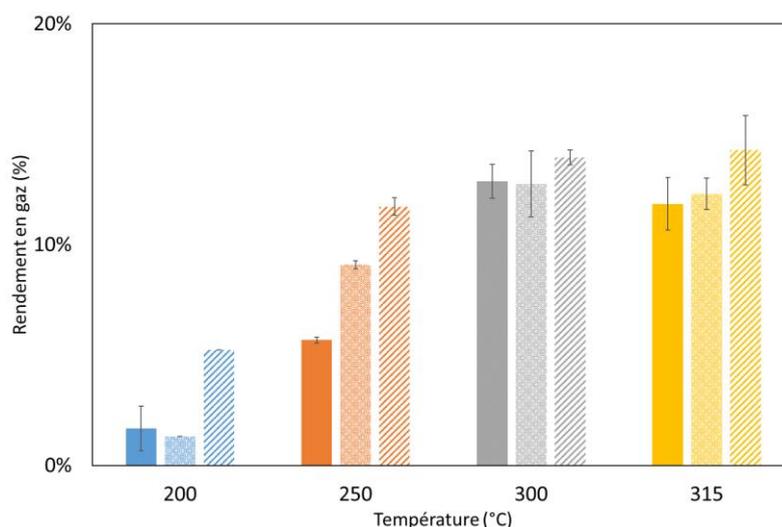


Figure 44 : Rendements en gaz issu de la liquéfaction des drêches de cassis. De gauche à droite : (0- 15- 60 min)

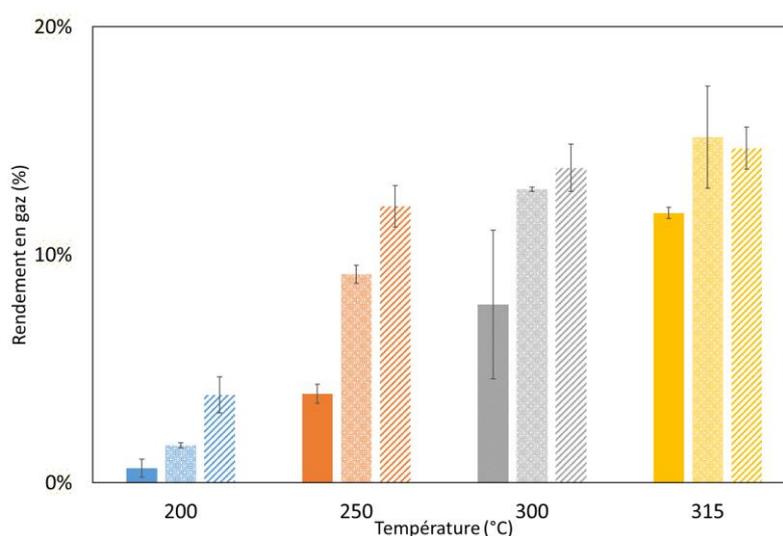


Figure 45 : Rendements en gaz issu de la liquéfaction des drêches de brasserie. De gauche à droite : (0- 15- 60 min)

Sous les plus faibles températures, le rendement en gaz augmente sous des temps de palier plus longs, contrairement à des températures supérieures à 300 °C, où l'augmentation est plus faible. Les réactions de décarboxylation sont initiées dès 250 °C et sont rapides dès lors que la température est supérieure à 300 °C.

L'évolution des rendements semble similaire pour les deux biomasses. Cela suggère également que la décarboxylation des acides gras provenant des lipides est encore peu active, et donc que les acides gras sont stables sous ces conditions opératoires.

3.3.3. Sur la composition de la phase aqueuse

Nous avons précédemment observé qu'une partie du carbone était solubilisée sous des faibles températures, puis que sa concentration diminuait sous des températures croissantes, sous lesquelles le carbone était transféré préférentiellement dans le *biocrude* ou le gaz.

L'influence du temps de palier est particulièrement visible sous 200 °C et 250 °C (Figure 46 et Figure 47), où l'on observe une décroissance de la concentration de carbone soluble avec le temps. Ces observations sont cohérentes avec les précédentes, et confirme que l'étape d'hydrolyse produit des molécules hydrophiles permettant le passage en phase aqueuse de certains composés.

L'étape d'hydrolyse est rapide puisque nous observons pour les deux biomasses des paliers de concentration de carbone dès 15 minutes de temps de paliers sous 300 °C.

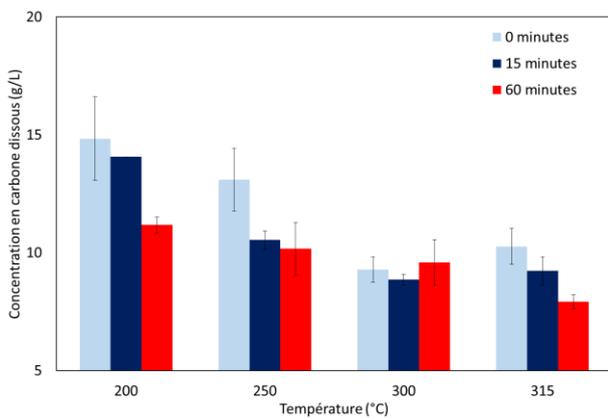


Figure 46 : Concentrations massiques de carbone dissout en phase aqueuse (Drêches de cassis)

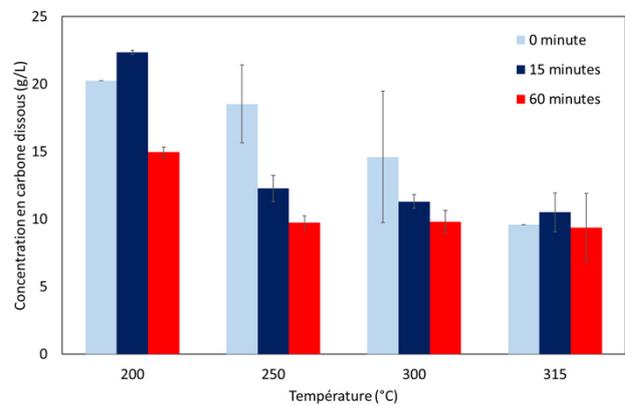


Figure 47 : Concentrations massiques de carbone dissout en phase aqueuse (Drêches de brasserie)

Enfin, notons que la concentration de carbone en phase aqueuse reste supérieure pour les drêches de brasserie indépendamment des conditions opératoires. Des analyses GC-MS ont été réalisées sur les phases aqueuses sous différentes températures et différents temps afin :

- D'établir quelles familles de molécules sont présentes suivant la température et le temps de palier
- D'étudier l'influence de la composition des drêches sur la composition des phases aqueuses

Les Figure 48 et Figure 49 présentent les différentes familles de composés que l'on retrouve dans les phases aqueuses des drêches de cassis (Figure 48) et les drêches de brasserie (Figure 49) :

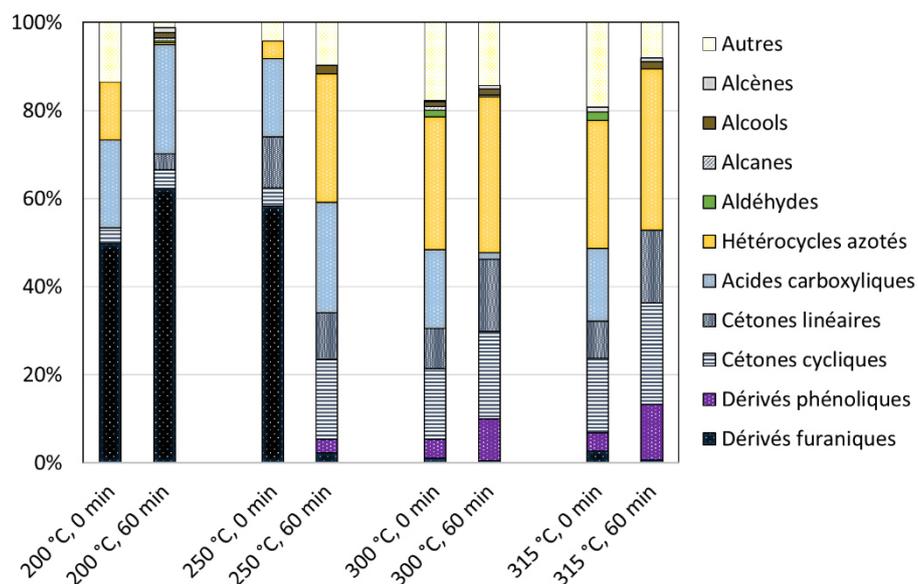


Figure 48 : Évolution de la composition des phases aqueuses des drêches de cassis (GC-MS)

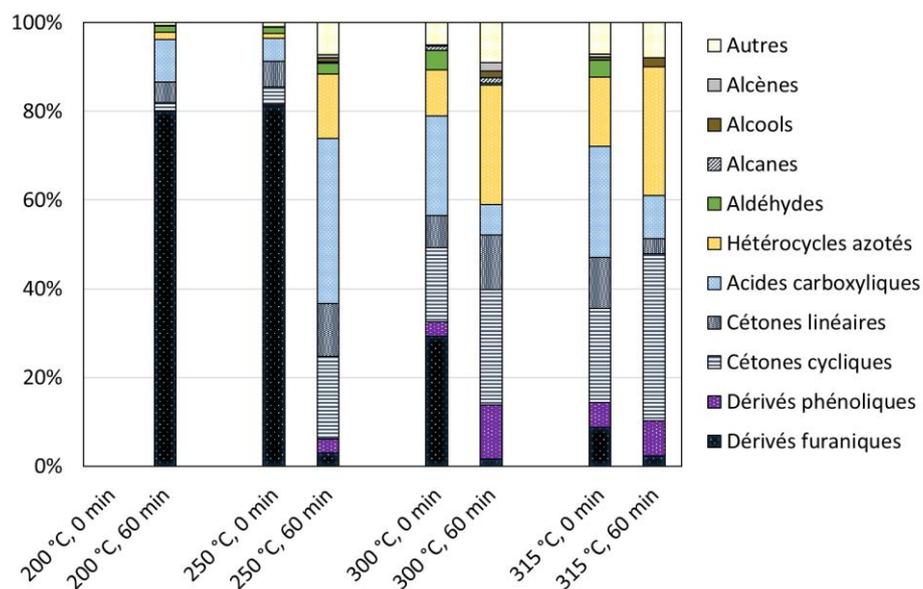


Figure 49 : Évolution de la composition des phases aqueuses des drêches de brasserie (GC-MS)

NB : Les phases aqueuses des drêches de brasserie et des drêches de cassis « à froid » (sans avoir été transformées), ainsi que celle issue de la liquéfaction des drêches de brasserie à 200 °C, 0 minute de temps de palier ont été passées en GC-MS. Aucun pic n'a été détecté bien que les phases aqueuses semblent contenir de la matière organique. Il est possible que les composés solubles dans l'eau ne le soient pas dans le solvant utilisé pour l'analyse, ou que les composés soient trop lourds pour l'analyse GC-MS.

Etude de la liquéfaction hydrothermale en autoclave batch : exemples des drêches de cassis et des drêches de brasserie

Dans un premier temps et sous les mêmes conditions opératoires, les mêmes familles de composés se retrouvent dans les phases aqueuses des deux drêches. Sous des conditions douces, on favorise la production de composés furaniques et d'acides carboxyliques. Sous des températures supérieures à 300 °C, ces composés disparaissent et on observe l'apparition de composés phénoliques, azotés et de cétones cycliques principalement. L'influence du temps de palier permet la décomposition des composés intermédiaires restant pour des températures supérieures à 300 °C, et l'augmentation de la production de composés intermédiaires sous 200 °C. Cependant, c'est sous 250 °C que l'on observe la disparition des composés furaniques, majoritaires pour des conditions douces et l'apparition des composés finaux sous l'effet du temps de palier.

Ces résultats sont cohérents avec l'étude de Gollakota et al. [229] qui ont mis en évidence que les compositions des phases aqueuses de différents polysaccharides sont similaires sous 350°C après quelques minutes de temps de séjour et contiennent principalement des cétones et des composés phénoliques. Sous des conditions de liquéfaction hydrothermale flash (*haute température, faible temps de séjour, vitesse de chauffe de l'ordre de la minute*), cette étude démontre également que l'on favorise la production de composés intermédiaires comme les composés furaniques.

La composition initiale des biomasses d'étude importe peu sur la composition des fractions analysées des phases aqueuses, en particulier sous les conditions les plus sévères. La concentration de sucres et d'hémicellulose plus importante pour les drêches de brasserie, explique ici que l'on trouve encore des traces de composés furaniques sous 300 °C et 0 minute de temps de palier. Enfin, l'absence de pic sous 200 °C et 0 minute de temps de palier peut s'expliquer par une différence de réactivité entre les sucres à l'origine des composés furaniques.

3.4. Conclusion

En conclusion, les rendements en *biohuile* sont conditionnés par la composition de la biomasse initiale et de la réactivité de ces composés. Sous 15 minutes de temps de réaction, nous atteignons rendement maximum en *biohuile* pour les drêches de cassis de 33 % sous 300 °C, et de 24 % pour les drêches de brasserie sous 315 °C. Sous ces températures, on constate cependant que, l'on produit plus de *biohuile* à partir des drêches de brasserie à partir d'autres constituants que les lipides.

Les rendements et l'analyse des *biochars* confirment que les drêches de brasserie sont plus affectées par la température que les drêches de cassis, probablement en raison d'une concentration en hémicellulose initiale plus importante, et se convertissent plus facilement. La présence de lignine, connue pour être plus résistante à la transformation sous les températures considérées, peut justifier que les rendements en *biochars* diminuent moins pour les drêches de cassis.

Des températures croissantes favorisent également la désoxygénation du *biocrude* au travers des réactions parallèles de décarboxylation et de déshydratation, permettant de diminuer la concentration en oxygène et d'augmenter l'efficacité énergétique. Le recyclage de la phase aqueuse peut être pertinent, comme cela a été montré pour les drêches de cassis, [43] afin de saturer sa concentration en composés organiques, et ainsi favoriser la condensation de certains composés dans le *biocrude*, augmentant ainsi l'efficacité énergétique du procédé. De plus, récupérer la chaleur des effluents à l'aide d'un réseau d'échangeurs de chaleur semble nécessaire afin de limiter l'apport d'énergie nécessaire en entrée.

Ces essais ont mis en évidence que la liquéfaction était une somme de réactions ayant lieu en parallèle et successivement. Dans un premier temps, la biomasse y est solubilisée et l'on observe plusieurs composés de décomposition des sucres sous des conditions douces en phase aqueuse, avant la production de *biohuile*, de gaz et de *biochar* secondaire. Des temps de palier plus longs favorisent davantage la décomposition de la biomasse pouvant conduire à augmenter la quantité de *biohuile*, mais présentent également le risque de favoriser la production de *biochar* secondaire, due à la condensation de composés lourds ou aromatiques. Ainsi, un temps de palier de 15 minutes semble être un bon compromis afin d'éviter les réactions de formation de *biochar* secondaire et favoriser la décomposition de la biomasse.

Les études sur l'influence du temps de séjour mettent en évidence différentes réactions chimiques avec différentes cinétiques. L'influence du temps de palier est particulièrement visible sous 250 °C. Entre 0 et 60 minutes de temps de palier, c'est sous cette température que nous observons les variations les plus importantes dans les rendements en *biohuile* et en gaz, mais également dans la phase aqueuse, avec la transformation des composés furaniques. Les composés furaniques issus de la décomposition des sucres sont transformés, ainsi que les composés issus de la dégradation des protéines.

Un schéma de décomposition globale, basé sur des observations expérimentales et la littérature a été proposé (Figure 50). Sur la base de ce schéma réactionnel, un modèle cinétique global, pour lequel chaque réaction est associée à des constantes cinétiques K , a été développé au CEA. Les produits sont ensuite répartis dans les différentes phases (*biohuile*, *biochar*, phase aqueuse, gaz). Ce modèle cinétique est détaillé dans la partie 4.

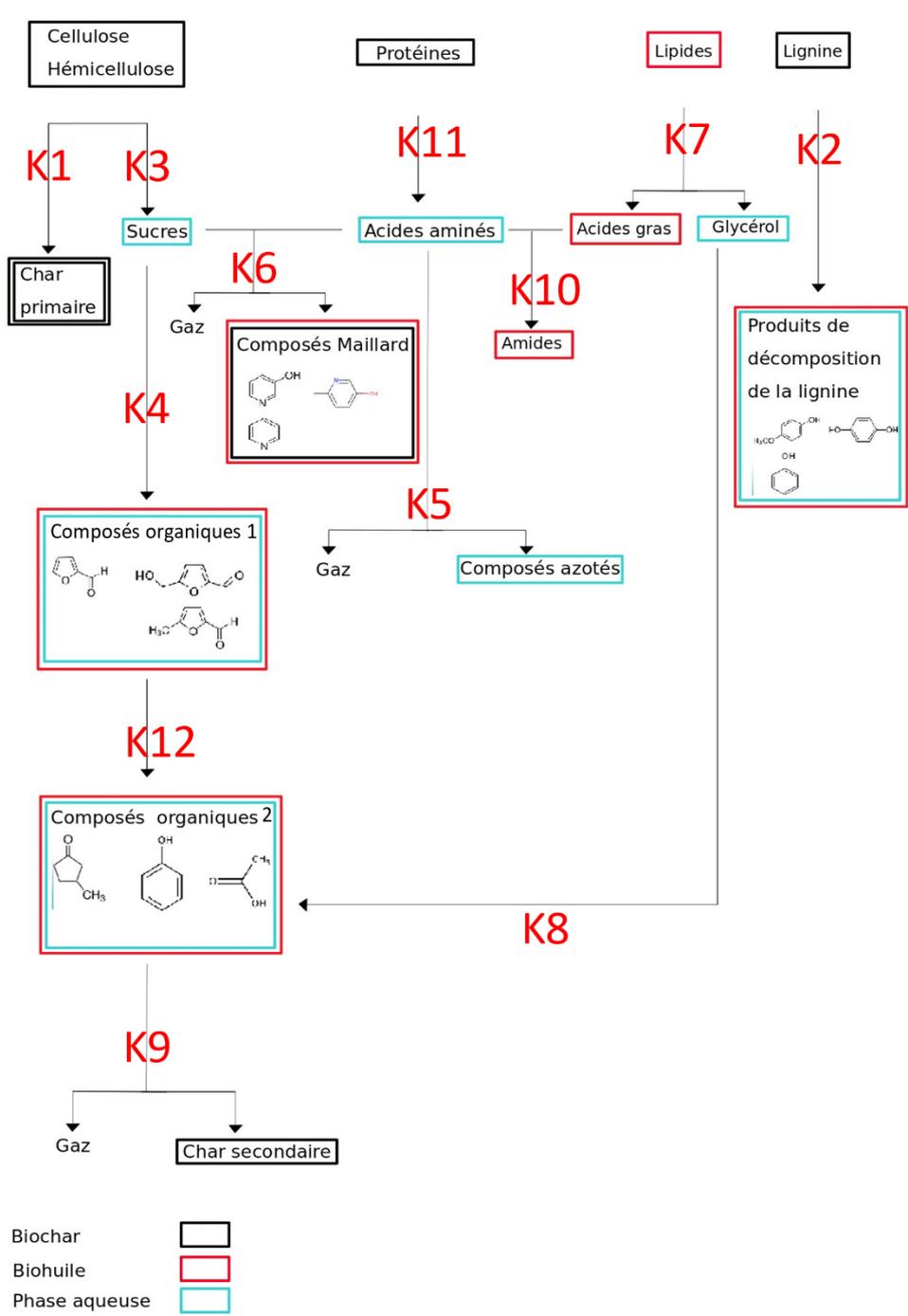


Figure 50 : Schéma réactionnel simplifié des réactions

4. Établissement d'un modèle prédictif

Les résultats de l'étude paramétrique ont pu mettre en évidence que la liquéfaction hydrothermale d'une biomasse correspondait à une somme de réactions complexes ayant lieu en série et en parallèle, avec des cinétiques différentes. Les rendements expérimentaux obtenus sous différentes températures et temps de palier, ont servi de base au développement d'un modèle prédictif des rendements, à partir de la composition des biomasses. Alexis Pitoy, en stage au CEA, a contribué à l'écriture et au développement de ce modèle sous Matlab®.

L'adéquation du modèle avec les résultats expérimentaux obtenus pour les drêches de cassis et de brasserie y est discutée. Le modèle a également été testé sur les résultats expérimentaux obtenus par Maxime Dénier [8] sur des molécules modèles à 300 °C et 60 minutes de temps de palier, avec le même pilote, et la même technique d'extraction.

Enfin, les limites du modèle sont discutées afin de définir les perspectives d'amélioration.

4.1. Développement d'un modèle cinétique

Un modèle de prédiction des rendements a été établi au cours de ce travail afin de répondre à plusieurs objectifs :

- Être robuste et prédire les rendements des produits de liquéfaction de biomasses à la composition différente
- Prédire les rendements à différentes températures et différents temps de palier
- Être en mesure de prédire les rendements des produits sur le pilote continu

Pour cela, le modèle a été développé comme une somme de réactions à la cinétique différente, à partir du schéma réactionnel établi lors des essais (cf. chapitre 3). Les composants principaux de la biomasse, c'est-à-dire la lignine, la cellulose/hémicellulose, les sucres, les protéines et les lipides se décomposent sous l'effet de la température, en composés pouvant eux-mêmes également réagir. Enfin, les différents composés obtenus sont répartis entre les phases gaz, aqueuse, le *biochar* et la *biohuile*. Le rapport de la somme des masses de ces composés sur celle de la biomasse définit son rendement. Une voie de formation de *biochar* à partir de la cellulose a été introduite.

Bien que les propriétés de l'eau varient sous l'effet de la température, nous faisons l'hypothèse dans le cadre de ce modèle d'un volume réactionnel et d'une masse volumique constants. Les effets de dilution liés à l'évolution de la masse volumique de l'eau ne sont pas pris en compte. La masse $m(t)$

d'un constituant A est définie à l'instant t comme la différence entre la masse introduite ou précédemment produite $m(t)_{in,A}$ et la masse consommée $m(t)_{out,A}$:

$$m(t)_A = m(t)_{in,A} - m(t)_{out,A} \quad (29)$$

- $m(t)_A$: Masse du constituant A à l'instant t (g)

- $m(t)_{in,A}$: Masse introduite ou produite du constituant A à l'instant t (g)

- $m(t)_{out,A}$: Masse consommée du constituant A à l'instant t (g)

Pour un volume constant, cela est aussi valable en terme de concentrations massiques :

$$c(t)_A = c(t)_{in,A} - c(t)_{out,A} \quad (30)$$

- $c(t)_A$: Concentration massique du constituant A à l'instant t ($g \cdot L^{-1}$)

- $c(t)_{in,A}$: Concentration massique introduite ou produite du constituant A à l'instant t ($g \cdot L^{-1}$)

- $c(t)_{out,A}$: Concentration massique du constituant A à l'instant t ($g \cdot L^{-1}$)

Dans ce cas précis, malgré les variations des propriétés de l'eau sous l'effet de la température pouvant conduire à des variations de concentration, nous faisons l'hypothèse d'un volume réactionnel constant. Nous avons donc :

$$\frac{d(c(t)_A)}{dt} = \frac{d(c(t)_{in,A})}{dt} - \frac{d(c(t)_{out,A})}{dt} \quad (31)$$

Dans le cas d'une réaction chimique de cinétique d'ordre 1, nous écrivons la vitesse de décomposition V d'un produit i comme :

$$V_i = \frac{d(c_i(t))}{dt} = -K_j \cdot c_i(t) \quad (32)$$

- V_i : Vitesse de décomposition du composé i ($g \cdot L^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

- K_j : Constante cinétique pour la réaction j (min^{-1} pour une réaction d'ordre 1)

Les principales réactions considérées ne comprennent qu'un réactif pour un produit, exceptions faites des réactions de production des amides et des composés de Maillard, qui font intervenir deux réactifs A et B qui interagissent ensemble (Tableau 11). Ces réactions ont été ajustées à l'aide des coefficients ν de façon à ce que la masse totale du système soit conservée.

$$V = -\nu \cdot K_j \cdot c_A(t) \cdot c_B(t) \quad (33)$$

- K_j : Constante cinétique pour la réaction j ($L \cdot g^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ pour une réaction avec interactions)

- ν : Coefficient permettant d'assurer la conservation de la masse dans le système (-)

Le Tableau 11 synthétise les réactions considérées pour le développement du modèle :

Tableau 11 : Synthèse des réactions considérées dans le modèle

N° réaction	Réactif(s)	Produit(s)
1	Cellulose/hémicellulose →	(<i>biochar</i> + CO ₂)
2	Lignine →	Produits de décomposition
3	Cellulose/hémicellulose →	Sucres
4	Sucres →	Organiques 1
5	Acides aminés →	Composés azotés
6	(1)·Sucres + (1)·acides aminés →	(2)·(Composés de Maillard+CO ₂)
7	Lipides →	(0,9)·Acides gras + (0,1)·Glycérol
8	Glycérol →	Organiques 2
9	Organiques 2 →	(<i>biochar</i> + CO ₂)
10	(0,5)·acides aminés+(1)·acides gras →	(1,5)·amides
11	Protéines →	Acides aminés
12	Organiques 1 →	Organiques 2

NB : Les valeurs entre parenthèses correspondent aux constantes cinétiques K associées à chaque réaction (Figure 50), ont été définies de la façon suivante :

$$K_i = A_i \cdot e^{\frac{-E_{ai}}{RT}} \quad (34)$$

- A_i : Facteur pré exponentiel de la réaction i (min^{-1}), ou ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) si la réaction comprend des interactions
- E_{ai} : Énergie d'activation de la réaction i ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- R : Constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- T : Température (K)

Enfin, des coefficients x_i (avec $1 \leq i \leq 7$) ont été définis comme coefficients de répartition entre les différentes phases. Pour les i de 1 à 4, ces coefficients permettent de définir la proportion de gaz produite au cours d'une réaction. Pour les i de 5 à 7, ils correspondent à des coefficients indiquant la

répartition des composés entre la phase aqueuse et la *biohuile* ou entre le *biochar* et la *biohuile*. Au même titre que les A_i et les E_{a_i} , ils sont ajustés lors de l'optimisation du modèle.

Les constantes sont d'abord initialisées. Les concentrations massiques et les rendements sont ensuite calculés en résolvant le système d'équations différentielles à l'aide de l'outil ODE45 de Matlab et donc d'obtenir les concentrations massiques des différents groupes de composés en fonction du temps. Les rendements calculés sont ensuite comparés aux résultats expérimentaux obtenus. Pour chaque essai, 4 produits sont obtenus, en considérant 2 biomasses, 4 températures et trois temps de palier, ce qui représente 96 valeurs expérimentales qui ont été moyennées et utilisées pour l'optimisation. Les différentes équations différentielles sont définies dans par la fonction « rcompo » fourni en ANNEXE 3 : Système d'équations différentielles.

La logique de la décomposition et de la répartition des différents produits, en particulier entre la phase aqueuse et la *biohuile*, sont inspirées des travaux de Maxime Déniel et des observations expérimentales. L'influence d'autres paramètres comme le pH, la granulométrie des biomasses, la concentration en matière sèche où l'ajout d'agents catalytiques n'a pas été étudiée.

La plupart des études proposant l'utilisation de modèles cinétiques pour prédire les rendements des différents produits se font sur des réacteurs de faible capacité, dont la vitesse de chauffe est très rapide. Les résultats de rendements sont obtenus ici à partir des essais réalisés sur un autoclave batch dont la vitesse de chauffe a été fixée à $15\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les résultats obtenus à 0 minute de temps de palier sont considérés dans cette étude comme des états intermédiaires de transformation lors de la chauffe. Des coefficients de pondération sont introduits afin que lors de l'optimisation, les résultats calculés plusieurs fois (essais à 0 minute, sur la rampe de chauffe), ne soient pas sur-ajustés au détriment des valeurs obtenues à 15 et 60 minutes.

Le programme tend ensuite à minimiser l'écart entre les valeurs du modèle et les valeurs expérimentales à l'aide de l'outil *lsqcurvefit*, en ajustant les coefficients du modèle cinétique et les coefficients de répartition. Le calcul de l'optimisation est itéré 200 fois. Les valeurs des constantes évoluent peu après ça.

4.2. Résultats du modèle

Pour les deux biomasses, il est possible de prédire dans un intervalle de confiance de 5% plus de 70% des rendements des différents produits de liquéfaction sous différentes températures et différents temps de palier (Figure 51 et Figure 52) :

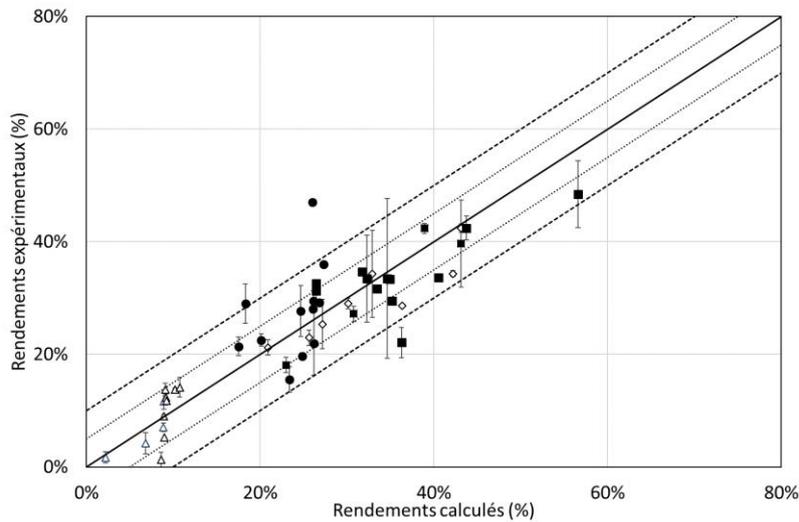


Figure 51 : Diagramme de parité pour les drêches de cassis (Δ) gaz. (\blacksquare) biochar. (\diamond) biohuile. (\bullet) phase aqueuse

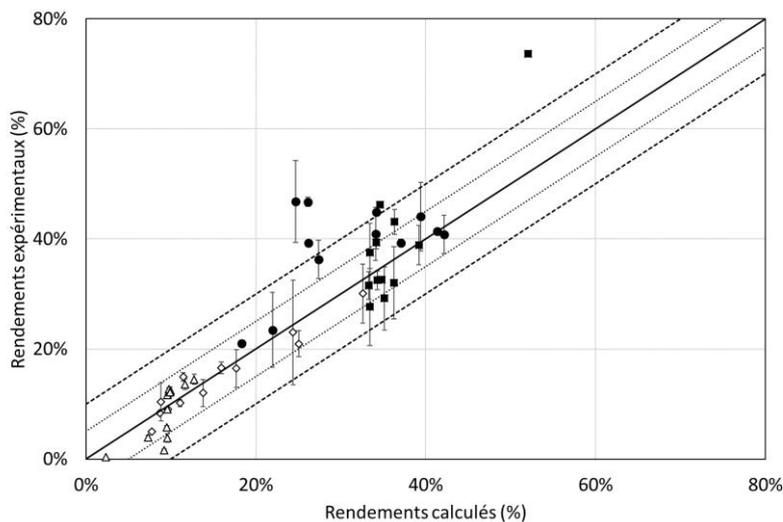


Figure 52 : Diagramme de parité pour les drêches de (Δ) gaz. (\blacksquare) biochar. (\diamond) biohuile. (\bullet) phase aqueuse

Tableau 12 : Estimation des rendements des différents produits dans les intervalles de confiance

DRÊCHES DE CASSIS		DRÊCHES DE BRASSERIE	
% des points compris dans l'intervalle de confiance	Intervalle d'estimation	% points compris dans l'intervalle de confiance	Intervalle d'estimation
75%	5%	73 %	5 %
93,8 %	10%	87,5 %	10 %
100 %	>10 %	100 %	> 10 %

Les points calculés présentant une différence importante avec les résultats expérimentaux sont les rendements des phases aqueuses, calculés par différence, l'erreur résiduelle est donc plus importante.

Afin d'évaluer la qualité de l'ajustement du modèle, on peut les comparer à l'aide de la racine de la somme du carré des résidus RMSE (*Root Mean Square Error*).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^P (y_i - \hat{y}_i)^2}{P}} \quad (35)$$

- y_i : Rendements expérimentaux moyennés
- \hat{y}_i : Rendements calculés par le modèle
- P : Nombre de points expérimentaux

L'objectif est de minimiser cette valeur afin d'obtenir un ajustement du modèle correct avec les données expérimentales. Un RMSE nul correspond à un ajustement parfait du modèle.

Tableau 13 : Calcul du RMSE pour les deux biomasses

	CASSIS	BRASSERIE
<i>RMSE</i>	8,15	13,07

Le modèle semble être légèrement meilleur pour la prédiction des rendements des différents produits issus des drêches de cassis. Afin de comprendre comment améliorer la prédiction et expliquer les différences entre les résultats sur les deux drêches, il est intéressant de s'intéresser au détail des transformations, en particulier de la décomposition des constituants modèles. Les différentes valeurs retournées par le modèle des constantes cinétiques et coefficients de répartition sont fournies Tableau 14:

Tableau 14 : Coefficients cinétiques et de répartition retournés par le modèle

Réactions	A_i	$E_{A_i}(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	x_i
1	$3,10\cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$	$3,56\cdot 10^4$	1, 0,48
2	$1,99\cdot 10^6 \text{ min}^{-1}$	$7,50\cdot 10^4$	2, 0,50
3	$61,73 \text{ min}^{-1}$	$2,53\cdot 10^4$	3, 0,01
4	$826,30 \text{ min}^{-1}$	$2,48\cdot 10^4$	4, 0,02
5	$18,91 \text{ min}^{-1}$	$1,02\cdot 10^4$	5, 0,01
6	$11,57 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$1,70\cdot 10^4$	6, 0,11
7	$0,79 \text{ min}^{-1}$	$1,00\cdot 10^4$	7, 0,67
8	$3,81\cdot 10^8 \text{ min}^{-1}$	$10,00\cdot 10^4$	
9	$1,30\cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$	$1,30\cdot 10^4$	
10	$2,85\cdot 10^6 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$9,95\cdot 10^4$	
11	$5,49\cdot 10^5 \text{ min}^{-1}$	$5,83\cdot 10^4$	
12	$1,61\cdot 10^7 \text{ min}^{-1}$	$10,00\cdot 10^4$	

Les résultats retournés par le modèle permettent de discuter la réactivité relative des composés de la biomasse et des produits de décomposition. Concernant l'hydrolyse de la cellulose, la température présente peu d'influence sur la conversion, contrairement à ce qu'on peut trouver dans la littérature (Figure 53). Typiquement, la cellulose est convertie de 40 % en 14 secondes sous 290 °C alors qu'elle est instantanément transformée pour 320 °C [159]. Rogalinski et al. [172] observent également l'effet de la température, puisque les rendements en glucose sont par exemple augmentés de 3 à 10 % en 160 secondes entre 240 et 260 °C.

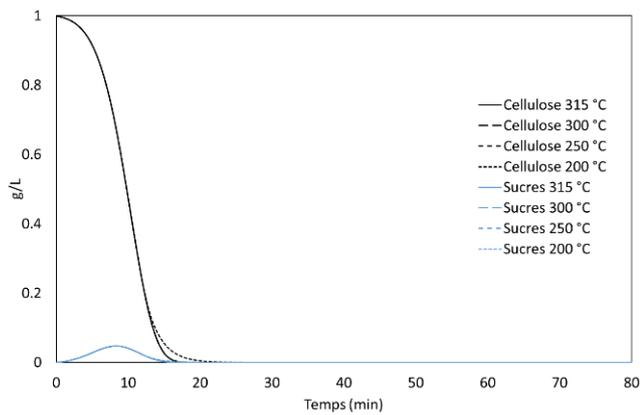


Figure 53 : Décomposition de la cellulose (modèle)

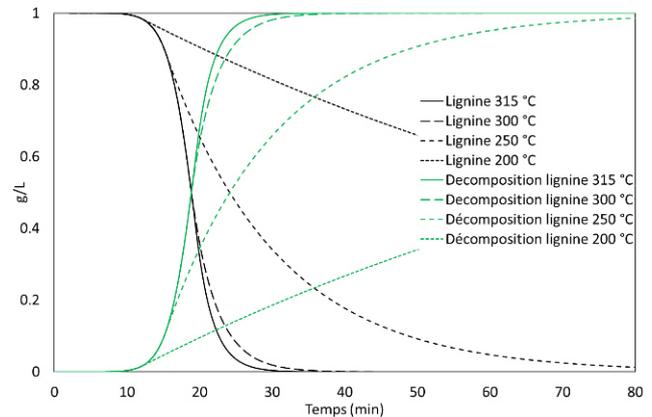


Figure 54 : Décomposition de la lignine (modèle)

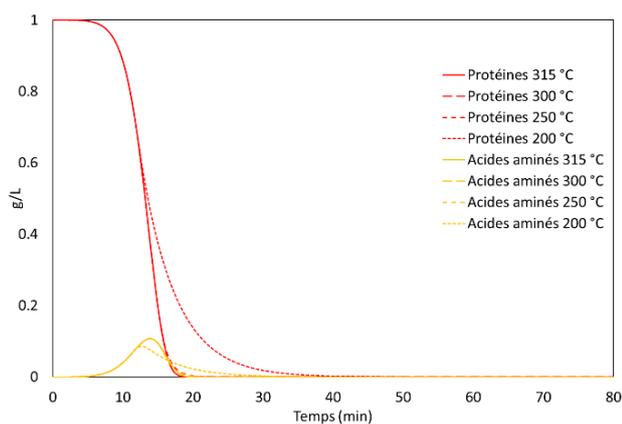


Figure 55 : Décomposition des protéines (modèle)

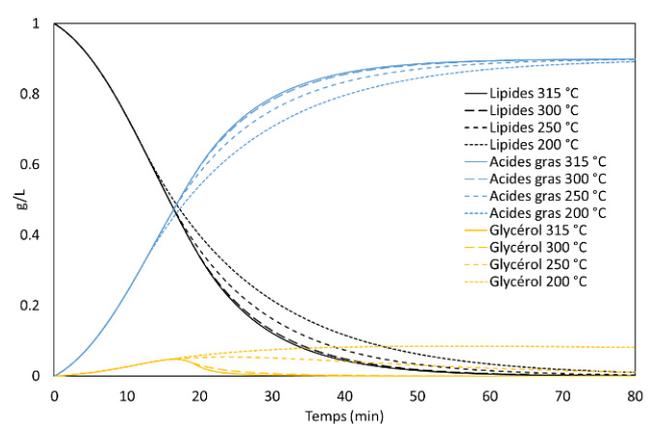


Figure 56 : Décomposition des lipides (modèle)

Concernant la lignine (Figure 54), on observe que la décomposition n'est pas initiée avant 15 minutes. Cela se retrouve également au niveau des énergies d'activation, puisque celles de la cellulose et des lipides sont inférieures à celle de la dépolymérisation de la lignine, ce qui traduit une réactivité plus importante. Forchheim et al. [230] montrent qu'environ 50 % de la lignine est convertie en 50 minutes sous 320 °C. Les énergies d'activation de la dépolymérisation de la lignine varient entre 32 et 58 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui est cohérent avec ce qui est trouvé. En revanche, il semble que la cinétique favorise la production de *biochar* par condensation plutôt que les produits de décomposition de la lignine tels que les catéchol, crésol, ou phénol favorisés sous des conditions plus sévères [231].

En ce qui concerne les lipides, la réaction est initiée dès 200 °C, et complète au bout de 60 minutes (Figure 56). Milliren et al. [167] ont cependant montré que la conversion de l'huile de soja était complète en 90 minutes sous 250 °C, contre 40 minutes sous 275 °C et 30 minutes sous 300 °C. Les résultats sont cohérents, cependant nous constatons peu d'influence de la température. Les énergies d'activation sont également faibles (10 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ contre 90-95 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [167]). Les acides gras restent cependant beaucoup plus stables que les lipides, ce qui se traduit par une énergie d'activation pour la

transformation des acides gras en amides (E_{10}), plus élevée que l'énergie d'activation pour la production d'acides gras (E_7).

Pour les protéines, nous observons une conversion complète sous 300 °C au bout de 15 minutes pour une conversion de 80 % sous 200 °C (Figure 55), ce qui est proche des résultats de Abdelmoez et al. [173] sur la BSA. On constate cependant que la production d'acides aminés est maximale au bout de 10 minutes sous toutes les températures alors que Rogalinski et al. [172] rapportent une production maximale au bout de 65 secondes sous 290 °C. Enfin, l'énergie d'activation de $58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ du modèle semble proche de celle obtenue par Sheenan et al. [175] pour la solubilisation des protéines ($56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Ces résultats indiquent que la réactivité de la cellulose et celle des lipides peuvent être surestimées, en raison de leur faible énergie d'activation par comparaison à la littérature. On observe cependant la stabilité des acides gras et des produits de décomposition de la lignine sous la température. L'analyse des sucres, des acides aminés et du glycérol sont supposés et des analyses complémentaires seraient nécessaires. Enfin, la voie de formation de *biochar* secondaire reste également à étudier, en particulier pour les composés intermédiaires de la lignine.

Les valeurs des énergies d'activation sont généralement plus faibles que celles de la littérature, et il serait intéressant de venir fixer certaines constantes, et d'observer la robustesse du modèle.

4.3. Test sur des composés modèles

Sous Matlab®, une fonction a été développée afin de prédire les rendements expérimentaux des produits à partir des composés initiaux introduits.

Le modèle a également été testé sur des composés modèles et les résultats ont été confrontés aux résultats expérimentaux obtenus par Maxime Déniel au cours de sa thèse, sur les mélanges binaires, ternaires et quaternaires ((25 :25 :25 :25) ou (62,5 :12,5 :12,5 :12,5)) des composés modèles suivants (Tableau 15) :

Tableau 15 : Choix des composés modèles de la biomasse ([8])

Composé modèle
Guaiacol
Glucose

Acide glutamique

Acide linoléique

Dans le modèle développé, le guaiacol est introduit comme « produit de décomposition de la lignine », le glucose comme « sucres », l'acide glutamique comme « acides aminés » et enfin l'acide linoléique comme « acides gras ». À la différence des drêches, les étapes d'hydrolyse ne sont pas prises en compte. Les diagrammes de parité pour les différents mélanges sont représentés sur les Figure 57, Figure 58, et Figure 59 :

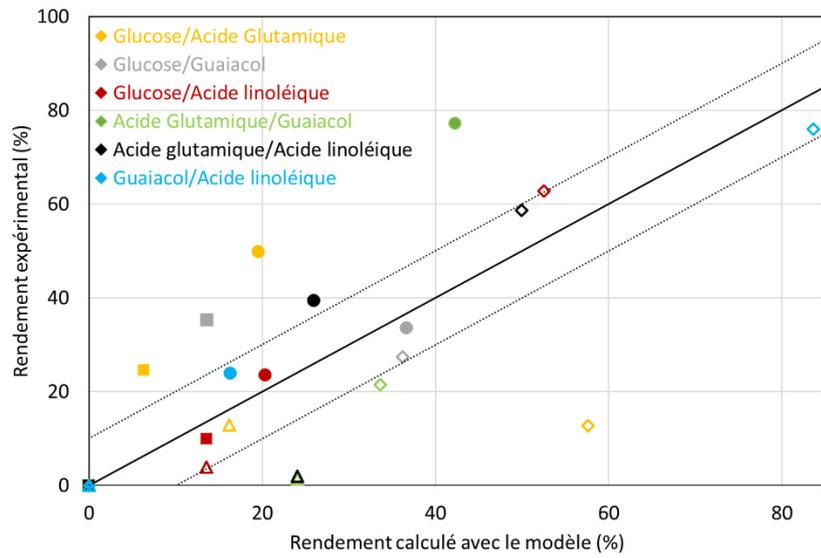


Figure 57 : Diagramme de parité pour les mélanges binaires (\diamond -biohuile, \bullet -phase aqueuse, \blacksquare - biochar, Δ -gaz)

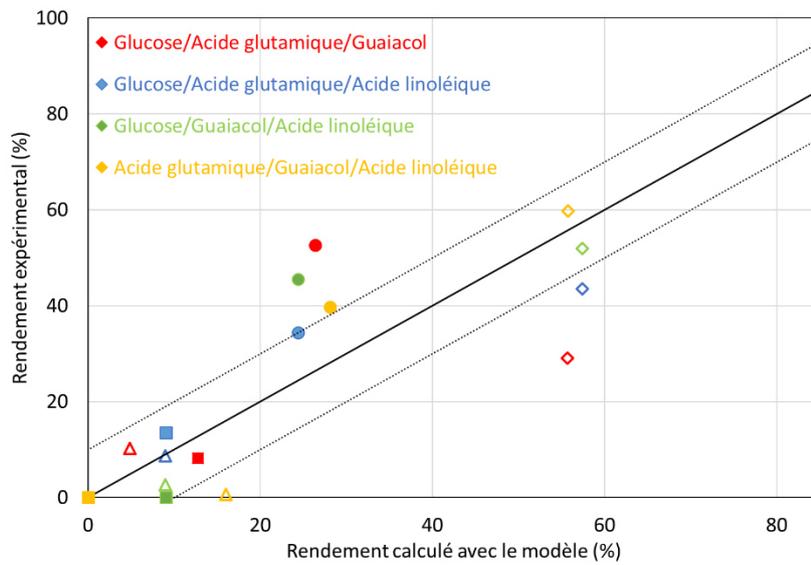


Figure 58 : Diagramme de parité pour les mélanges ternaires (\diamond -biohuile, \bullet -phase aqueuse, \blacksquare - biochar, Δ -gaz)

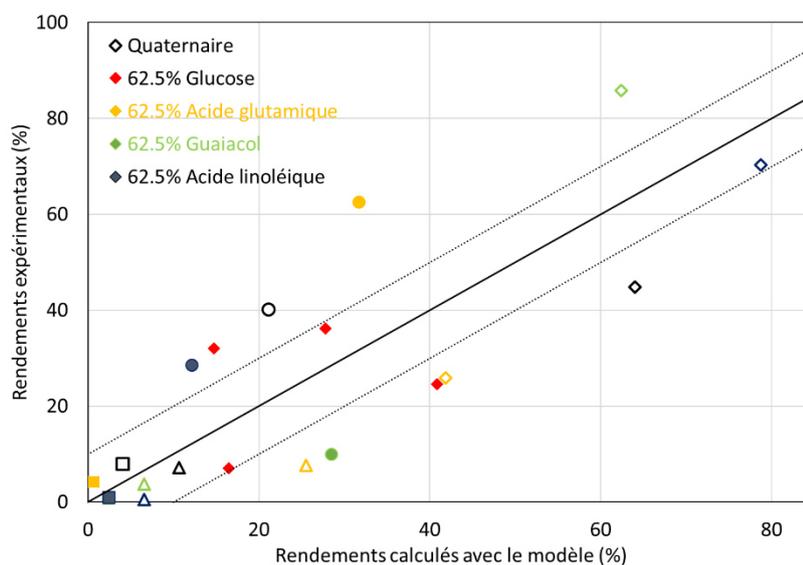


Figure 59 : Diagramme de parité pour les mélanges quaternaires (\diamond -biohuile, \bullet -phase aqueuse, \square - biochar, Δ -gaz)

En comparant les résultats expérimentaux obtenus sur des composés modèles avec les rendements prédits par le modèle, nous observons certaines déviations, particulièrement visibles dans le cadre des mélanges ternaires et quaternaires. Nous observons dans le cas des mélanges binaires une surestimation du rendement en gaz en présence d'acide glutamique, montrant que la production de gaz lors de la conversion des acides aminés est surestimée.

Nous remarquons également une surestimation de la quantité de *biohuile* en présence de guaiacol, suggérant que le coefficient de répartition des produits de décomposition est élevé, et favorise leur récupération dans la *biohuile* plutôt qu'en phase aqueuse.

Les mêmes tendances se retrouvent dans les mélanges ternaires et quaternaires, les principales variations étant dues à la surestimation du rendement en gaz et de la surestimation de la quantité d'huile, dues en raison de coefficients de répartition trop élevés.

4.4. Étude de la sensibilité

Afin de déterminer l'impact de la variation sur l'optimisation du modèle, la somme du carré des résidu (défini comme l'objectif à minimiser) est tracé en fonction de la chaque variable. L'analyse de sensibilité globale est également menée en faisant varier toutes les variables ensemble. Un minimum pour le modèle est trouvé, rendant possible l'optimisation du modèle. Cependant les variations de l'objectif présentent une linéarité avec les variations de certaines variables. C'est notamment le cas avec les variables E_{a4} , A_8 , A_{10} , E_{a10} , x_2 , x_3 , x_5 pour lesquelles nous n'observons pas de minimum

local lors de l'optimisation (ANNEXE 4 : Etude de la sensibilité des différents paramètres obtenus lors de l'optimisation du modèle)

La question est donc de savoir dans quelle mesure nous pouvons fixer ces variables ou s'affranchir d'elles dans le modèle.

Une étude de variance-covariance est menée à l'aide de la matrice Jacobienne obtenue à l'aide du calcul suivant afin de définir les corrélations des paramètres entre eux [232]:

$$Cov = (J^T \cdot J)^{-1} \cdot \frac{Res^2}{N_e - p} \quad (36)$$

- Res : résidu de la différence entre la valeur prédite et la moyenne expérimentale
- N_e : Nombre d'équations
- p : Nombre de paramètres
- J : Matrice Jacobienne

La régression par moindres carrés n'étant pas linéaire, il est difficile d'estimer l'intervalle de confiance des paramètres obtenus par optimisation. Il est cependant intéressant de connaître la variance de chaque paramètre ainsi que sa covariance avec les autres paramètres lors de l'optimisation. Ces variances et covariances permettent d'établir la matrice de corrélation définie par [232]:

$$Corr_{i,j} = \frac{cov(i,j)}{\sqrt{cov(i,i) \cdot cov(j,j)}} \quad (37)$$

- $Corr_{i,j}$: Corrélation entre les deux paramètres i et j ($0 \leq Corr_{i,j} \leq 1$)
- $Cov(i,j)$: Covariance entre les deux paramètres i et j Avec $i, j \in [1 : p]$ avec p nombre de paramètres

Idéalement, on souhaite que les covariances soient minimales afin que chaque paramètre puisse être ajusté indépendamment lors de l'optimisation. Une valeur de 1 ou -1 indiquent une très forte corrélation entre les variables.

Tableau 16 : Tableau de corrélation des différents paramètres du modèle

	A1	Ea1	A2	Ea2	A3	Ea3	A4	Ea4	A5	Ea5	A6	Ea6	A7	Ea7	A8	Ea8	A9	Ea9	A10	Ea10	A11	Ea11	A12	Ea12	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7
A1	1,00	1,00	0,08	0,08	0,42	0,42	0,20	0,21	-0,07	-0,07	0,24	0,24	-0,03	0,00	-0,20	-0,21	0,08	0,08	-0,08	-0,07	-0,09	-0,07	-0,19	-0,18	-0,23	-0,04	-0,11	0,29	0,12	-0,25	0,22
Ea1	1,00	1,00	0,08	0,08	0,42	0,42	0,20	0,21	-0,07	-0,07	0,24	0,24	-0,03	0,00	-0,20	-0,20	0,08	0,07	-0,08	-0,07	-0,09	-0,07	-0,19	-0,18	-0,23	-0,04	-0,11	0,28	0,13	-0,24	0,22
A2	0,08	0,08	1,00	1,00	-0,43	-0,43	-0,18	-0,18	-0,11	-0,12	-0,13	-0,13	-0,04	-0,04	-0,33	-0,32	0,07	0,07	0,25	0,26	0,31	0,31	0,10	0,10	-0,11	0,07	0,04	0,13	0,10	0,03	0,06
Ea2	0,08	0,08	1,00	1,00	-0,43	-0,43	-0,20	-0,19	-0,12	-0,13	-0,15	-0,15	-0,04	-0,04	-0,31	-0,31	0,06	0,06	0,23	0,24	0,32	0,32	0,11	0,11	-0,10	0,05	0,03	0,14	0,15	0,03	0,04
A3	0,42	0,42	-0,43	-0,43	1,00	1,00	0,29	0,27	0,21	0,22	0,28	0,27	-0,03	-0,03	0,19	0,19	-0,05	-0,06	-0,20	-0,19	-0,71	-0,70	-0,17	-0,17	0,03	-0,12	-0,06	-0,01	0,04	-0,21	0,03
Ea3	0,42	0,42	-0,43	-0,43	1,00	1,00	0,30	0,27	0,22	0,22	0,29	0,28	-0,03	-0,03	0,19	0,18	-0,05	-0,06	-0,19	-0,19	-0,71	-0,70	-0,17	-0,17	0,02	-0,12	-0,06	0,00	0,03	-0,21	0,04
A4	0,20	0,20	-0,18	-0,20	0,29	0,30	1,00	1,00	0,68	0,68	0,93	0,94	0,08	0,19	-0,42	-0,43	0,12	0,11	0,06	0,05	-0,32	-0,31	-0,25	-0,23	-0,55	0,02	0,06	0,47	-0,10	0,00	0,64
Ea4	0,21	0,21	-0,18	-0,19	0,27	0,27	1,00	1,00	0,64	0,65	0,92	0,93	0,09	0,20	-0,45	-0,46	0,13	0,12	0,07	0,06	-0,29	-0,29	-0,25	-0,23	-0,57	0,02	0,06	0,49	-0,09	0,00	0,66
A5	-0,07	-0,07	-0,11	-0,12	0,21	0,22	0,68	0,64	1,00	1,00	0,78	0,77	0,00	0,03	-0,02	-0,02	-0,01	-0,01	-0,02	-0,01	-0,28	-0,28	-0,07	-0,07	-0,25	-0,03	0,02	0,22	-0,06	0,03	0,22
Ea5	-0,07	-0,07	-0,12	-0,13	0,22	0,22	0,68	0,65	1,00	1,00	0,78	0,77	0,01	0,03	-0,02	-0,02	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,29	-0,29	-0,07	-0,07	-0,26	-0,03	0,02	0,23	-0,06	0,03	0,23
A6	0,24	0,24	-0,13	-0,15	0,28	0,29	0,93	0,92	0,78	0,78	1,00	1,00	0,03	0,13	-0,38	-0,39	0,11	0,09	0,12	0,12	-0,29	-0,29	-0,18	-0,16	-0,55	0,02	0,06	0,48	-0,08	-0,08	0,60
Ea6	0,24	0,24	-0,13	-0,15	0,27	0,28	0,94	0,93	0,77	0,77	1,00	1,00	0,04	0,13	-0,40	-0,40	0,11	0,10	0,12	0,12	-0,29	-0,29	-0,18	-0,17	-0,56	0,02	0,06	0,48	-0,10	-0,08	0,61
A7	-0,03	-0,03	-0,04	-0,04	-0,03	-0,03	0,08	0,09	0,00	0,01	0,03	0,04	1,00	0,99	0,06	0,03	-0,01	-0,01	-0,03	-0,05	0,02	0,02	0,26	0,26	0,04	0,06	0,01	-0,01	0,04	-0,15	-0,09
Ea7	0,00	0,00	-0,04	-0,04	-0,03	-0,03	0,19	0,20	0,03	0,03	0,13	0,13	0,99	1,00	-0,03	-0,07	0,01	0,01	0,03	0,00	0,01	0,01	0,20	0,20	-0,07	0,07	0,02	0,08	0,02	-0,14	0,05
A8	-0,20	-0,20	-0,33	-0,31	0,19	0,19	-0,42	-0,45	-0,02	-0,02	-0,38	-0,40	0,06	-0,03	1,00	1,00	-0,17	-0,16	-0,29	-0,27	-0,17	-0,18	0,15	0,14	0,32	-0,11	-0,01	-0,28	0,03	-0,13	-0,37
Ea8	-0,21	-0,20	-0,32	-0,31	0,19	0,18	-0,43	-0,46	-0,02	-0,02	-0,39	-0,40	0,03	-0,07	1,00	1,00	-0,17	-0,16	-0,29	-0,27	-0,17	-0,18	0,14	0,13	0,33	-0,10	-0,01	-0,30	0,01	-0,12	-0,37
A9	0,08	0,08	0,07	0,06	-0,05	-0,05	0,12	0,13	-0,01	-0,01	0,11	0,11	-0,01	0,01	-0,17	-0,17	1,00	1,00	0,12	0,12	0,05	0,05	0,30	0,31	-0,09	0,04	-0,05	0,08	-0,05	0,14	0,14
Ea9	0,08	0,07	0,07	0,06	-0,06	-0,06	0,11	0,12	-0,01	-0,01	0,09	0,10	-0,01	0,01	-0,16	-0,16	1,00	1,00	0,12	0,11	0,05	0,05	0,31	0,32	-0,07	0,04	-0,05	0,07	-0,05	0,14	0,13
A10	-0,08	-0,08	0,25	0,23	-0,20	-0,19	0,06	0,07	-0,02	-0,01	0,12	0,12	-0,03	0,03	-0,29	-0,29	0,12	0,12	1,00	1,00	0,15	0,15	-0,05	-0,04	-0,45	0,08	0,16	0,35	-0,03	-0,03	0,45
Ea10	-0,07	-0,07	0,26	0,24	-0,19	-0,19	0,05	0,06	-0,01	-0,01	0,12	0,12	-0,05	0,00	-0,27	-0,27	0,12	0,11	1,00	1,00	0,14	0,14	-0,06	-0,05	-0,47	0,08	0,16	0,37	-0,03	-0,02	0,48
A11	-0,09	-0,09	0,31	0,32	-0,71	-0,71	-0,32	-0,29	-0,28	-0,29	-0,29	-0,29	0,02	0,01	-0,17	-0,17	0,05	0,05	0,15	0,14	1,00	1,00	0,15	0,14	0,04	0,05	-0,04	0,03	0,15	0,05	-0,12
Ea11	-0,07	-0,07	0,31	0,32	-0,70	-0,70	-0,31	-0,29	-0,28	-0,29	-0,29	-0,29	0,02	0,01	-0,18	-0,18	0,05	0,05	0,15	0,14	1,00	1,00	0,14	0,14	0,03	0,04	-0,05	0,04	0,15	0,04	-0,12
A12	-0,19	-0,19	0,10	0,11	-0,17	-0,17	-0,25	-0,25	-0,07	-0,07	-0,18	-0,18	0,26	0,20	0,15	0,14	0,30	0,31	-0,05	-0,06	0,15	0,14	1,00	1,00	0,19	0,01	0,06	-0,12	0,09	-0,31	-0,33
Ea12	-0,18	-0,18	0,10	0,11	-0,17	-0,17	-0,23	-0,23	-0,07	-0,07	-0,16	-0,17	0,26	0,20	0,14	0,13	0,31	0,32	-0,04	-0,05	0,14	0,14	1,00	1,00	0,18	0,02	0,06	-0,10	0,09	-0,31	-0,30
x1	-0,23	-0,23	-0,11	-0,10	0,03	0,02	-0,55	-0,57	-0,25	-0,26	-0,55	-0,56	0,04	-0,07	0,32	0,33	-0,09	-0,07	-0,45	-0,47	0,04	0,03	0,19	0,18	1,00	0,01	-0,17	-0,92	-0,01	-0,01	0,86
x2	-0,04	-0,04	0,07	0,05	-0,12	-0,12	0,02	0,02	-0,03	-0,03	0,02	0,02	0,06	0,07	-0,11	-0,10	0,04	0,04	0,08	0,08	0,05	0,04	0,01	0,02	0,01	1,00	0,04	-0,10	-0,15	0,01	0,03
x3	-0,11	-0,11	0,04	0,03	-0,06	-0,06	0,06	0,06	0,02	0,02	0,06	0,06	0,01	0,02	-0,01	-0,01	-0,05	-0,05	0,16	0,16	-0,04	-0,05	0,06	0,06	-0,17	0,04	1,00	-0,04	-0,16	-0,07	0,15
x4	0,29	0,28	0,13	0,14	-0,01	0,00	0,47	0,49	0,22	0,23	0,48	0,48	-0,01	0,08	-0,28	-0,30	0,08	0,07	0,35	0,37	0,03	0,04	-0,12	-0,10	-0,92	-0,10	-0,04	1,00	0,34	-0,05	0,69
x5	0,12	0,13	0,10	0,15	0,04	0,03	-0,10	-0,09	-0,06	-0,06	-0,08	-0,10	0,04	0,02	0,03	0,01	-0,05	-0,05	-0,03	-0,03	0,15	0,15	0,09	0,09	-0,01	-0,15	-0,16	0,34	1,00	-0,10	-0,19
x6	-0,25	-0,24	0,03	0,03	-0,21	-0,21	0,00	0,00	0,03	0,03	-0,08	-0,08	-0,15	-0,14	-0,13	-0,12	0,14	0,14	-0,03	-0,02	0,05	0,04	-0,31	-0,31	-0,01	0,01	-0,07	-0,05	-0,10	1,00	0,07
x7	0,22	0,22	0,06	0,04	0,03	0,04	0,64	0,66	0,22	0,23	0,60	0,61	-0,09	0,05	-0,37	-0,37	0,14	0,13	0,45	0,48	-0,12	-0,12	-0,33	-0,30	0,86	0,03	0,15	0,69	-0,19	0,07	1,00

corrélation supérieure à 0,5

La corrélation est marquée pour un petit nombre de paramètres. On trouve par exemple une forte dépendance des paramètres de l'équation 4 avec ceux de l'équation 6, et l'équation 5, respectivement pour les chemins de transformation des sucres en composés intermédiaires de réaction, la réaction avec les protéines (Maillard) et la transformation des acides aminés en hétérocycles azotés.

Nous observons également une corrélation négative entre la transformation des protéines en acides aminés avec la dépolymérisation de la cellulose en sucres, ce qui peut expliquer en partie les valeurs élevées des énergies d'activation du modèle. Afin d'améliorer le modèle, et d'avoir une meilleure représentativité des réactivités, il peut être envisagé de découpler ces deux équations.

Enfin, nous observons également une forte corrélation du coefficient x_1 (production de gaz lors de la transformation des acides aminés) avec x_4 (production de gaz à partir de la formation de *biochar* de composés intermédiaires jouant respectivement sur la production de gaz).

Les équations de transformation des lipides en acides gras, et de formation de *biochar* secondaire à partir des organiques dissouts, semblent, *a priori*, décorréliées d'autres équations.

4.5. Conclusion

Les points forts de ce modèle restent la prise en compte de la réactivité des différents composés de la biomasse, la prise en compte non seulement de la nature de la biomasse, mais aussi de la température et du temps de palier. Les résultats expérimentaux sont en grande majorité prédits dans un intervalle de +/-10 %, pour les deux types de biomasses considérées, sous différentes températures et différents temps de palier. Les réactions de décomposition des protéines et des sucres restent cependant corrélées en raison de la réaction de Maillard faisant intervenir directement ou non les deux. Une optimisation en ajoutant les résultats d'essais sur des composés modèles seuls et en mélange pourrait permettre de découpler ces équations en fixant par exemple la cinétique de décomposition de certains composés modèles.

En comparant l'analyse de la réactivité des constituants avec la littérature, il semble également important de rendre compte de l'importance de la température, dans la décomposition cinétique de la cellulose et des sucres, des protéines et des lipides, et de réétudier la voie de formation de *biochar* secondaire, à partir de la lignine notamment.

La confrontation du modèle avec les résultats expérimentaux obtenus sur les molécules modèles par Maxime Déniel, indique cependant des déviations importantes, particulièrement pour les rendements en gaz en présence d'acide glutamique ou de production de *biohuile* en présence de guaiacol. Les coefficients x_i calculés par le modèle jouent en rôle important sur la répartition des produits. Il serait intéressant de pouvoir en fixer afin de définir la quantité de gaz attendu à partir d'une réaction, et quantifier la distribution de certains composés entre la phase aqueuse et l'huile.

Enfin, il serait également intéressant d'intégrer des résultats expérimentaux obtenus sur des résidus présentant des compositions initiales différentes, en faisant varier les concentrations de protéines et de cellulose, qui sont dans le cas de nos deux biomasses, relativement proches.

5. Caractérisation du pilote de liquéfaction continu (HYDROLIQ)

Plusieurs éléments ont motivé la mise en place d'une mesure de distribution de temps de séjour (DTS) dans notre réacteur continu HYDROLIQ :

- Lors de tests antérieurs, un écart important au bilan carbone était constaté. Une première campagne de DTS a permis de diagnostiquer la présence de zones mortes dans lesquelles une partie de la matière stagnait, justifiant une perte importante de la quantité de carbone injectée. L'utilisation de la DTS comme outil de diagnostic a été poursuivie afin d'améliorer le pilote.
- Établir une représentation simplifiée de l'hydrodynamique dans un réacteur complexe non décrit dans la littérature (mobile d'agitation multiple horizontal). Il sera ainsi à terme possible d'envisager une simulation/modélisation du réacteur notamment pour les aspects cinétique et thermique.
- Fournir des données pour une modélisation complète des écoulements de type « CFD » (avec un outil commercial comme Fluent® par exemple).

Avant de réaliser des essais sur le pilote continu, des mesures de distribution de temps de séjour ont été réalisées, et font suite à des travaux réalisés au préalable au laboratoire. Elles permettent d'estimer le temps de séjour réel d'une solution dans un réacteur complexe et à la géométrie unique, ainsi que de diagnostiquer d'éventuels problèmes liés à l'écoulement. La méthode est décrite ici.

5.1. Présentation des méthodes de distribution de temps de séjour

La distribution de temps de séjour est un « outil » expérimental permettant de caractériser l'hydrodynamique d'un système [233]. Elle consiste à suivre l'évolution d'un signal en sortie du système après l'injection en amont d'un traceur. Ce dernier est choisi de façon à avoir une réponse détectable, être miscible dans le milieu étudié, mais également être stable et neutre dans les conditions opératoires choisies. Son injection ne doit pas perturber l'écoulement du système et avoir lieu en régime permanent. Deux types d'injection sont possibles :

- L'injection Dirac ou *Impulsion*. Une quantité limitée de traceur est injectée rapidement

- L'injection échelon ou *Step* consiste à injecter en continu une quantité connue de traceur dans le système.

Dans le cas de cette étude, les deux injections ont été utilisées. L'injection Dirac a été retenue. Dans ce cas, on introduit n moles de traceur dans le système pendant un temps très court comparé au temps de séjour théorique τ . La fonction de distribution E se définit comme le rapport de la quantité du traceur, mesurée à l'instant t en sortie de réacteur, sur la quantité totale du traceur injectée :

$$E(t) = \frac{n(t)}{\int_0^{\infty} n(t) \cdot dt} \quad (38)$$

- $E(t)$: Distribution de temps de séjour (min^{-1})
- $n(t)$: Quantité de matière du traceur à l'instant t (mol)

Cette distribution peut être tracée en fonction du temps t ou du temps normalisé θ , par rapport au temps de séjour théorique du pilote τ :

$$E(\theta) = \tau \cdot E(t) \quad (39)$$

$$\tau = \frac{V_{\text{réacteur}}}{Q} \quad (40)$$

- $V_{\text{réacteur}}$: Volume du réacteur (m^3)
- Q : Débit volumique ($\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)
- τ : Temps de séjour théorique (min)

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (41)$$

- θ : Temps normalisé (-)

Pour un temps suffisant, l'intégralité du traceur sort. L'intégrale de la distribution de temps de séjour est donc unitaire :

$$\int_0^{\infty} E(t) \cdot dt = 1 \quad (42)$$

Le premier moment de la distribution correspond au temps de séjour moyen \bar{t} , et est calculé de la façon suivante :

$$\int_0^{\infty} t \cdot E(t) \cdot dt = \bar{t} \quad (43)$$

- \bar{t} : Temps de séjour moyen (*min*)

Enfin, il est également possible d'estimer l'étalement de la distribution de temps de séjour en estimant sa variance :

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 \cdot E(t) \cdot dt \quad (44)$$

- σ^2 : Variance (*min²*)

5.2. Présentation des modèles d'écoulement

Des modèles d'écoulement parfaits ont été théorisés pour les réacteurs à écoulement piston et les réacteurs parfaits continus agités. Dans le cas des modèles idéaux, le temps de séjour théorique τ est égal au temps de séjour moyen \bar{t} .

Dans un réacteur à écoulement piston, les molécules du traceur sont supposées progresser à la même vitesse, de façon à retrouver en sortie le même signal injecté qu'en entrée. Dans le cas de la modélisation d'un réacteur continu parfaitement agité, les propriétés (température, concentration) sont supposées identiques et homogènes dans le réacteur au moment de l'injection [233].

Un écoulement réel n'est pas idéal mais peut être modélisé à partir d'une combinaison de ces écoulements modèles, en ajoutant un facteur dispersif dans le cas d'un écoulement piston (Figure 61), ou par une association de réacteurs parfaitement agités en cascade (Figure 60) [234]:

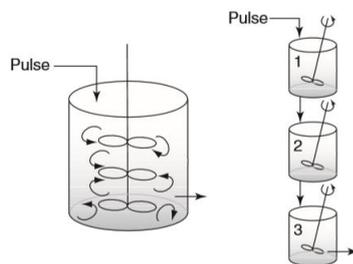


Figure 60 : Modélisation d'un écoulement réel (gauche) par une cascade de réacteurs parfaitement agités (droite) (d'après [234])

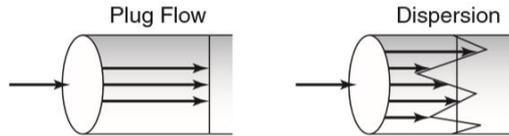


Figure 61 : Modélisation d'un écoulement piston (gauche) et écoulement réel piston avec prise en compte de la dispersion (droite) (d'après [234])

Dans le cadre du modèle avec N réacteurs parfaitement agités en cascade, la distribution de temps de séjour s'écrit :

$$E(\theta) = N \cdot (N\theta)^{N-1} \cdot \frac{e^{-(N\theta)}}{(N-1)!} \quad (45)$$

Pour $N=1$ on retrouve bien le modèle d'écoulement idéal d'un réacteur parfaitement agité. Dans le cas ou $N \rightarrow \infty$, nous retrouvons le cas d'un écoulement idéal de type piston.

Dans le cadre d'un écoulement piston, l'écart à un écoulement parfait peut être modélisé à l'aide d'un terme appelé dispersion (axiale et radiale) par analogie à un écoulement par diffusion s'ajoutant à l'écoulement convectif. Cet écoulement dispersif lorsqu'il est uniquement longitudinal est ainsi représenté par une pseudo loi de Fick dans un système de coordonnées (x, y, z) dans le cas d'un système non réactif :

$$D \cdot \frac{d^2C(z,t)}{dz^2} = \frac{dC(z,t)}{dt} \quad (46)$$

- D : Coefficient de diffusion ($m^2 \cdot s^{-1}$)
- $C(z,t)$: Concentration molaire du traceur pour la coordonnée z et le temps t ($mol \cdot L^{-1}$)

La distribution de temps de séjour est alors donnée par :

$$E(\theta) = \frac{1}{2 \cdot \sqrt{\pi \cdot \frac{\theta}{Pe}}} \cdot e^{\frac{-Pe \cdot (1-\theta)^2}{4 \cdot \theta}} \quad (47)$$

- Pe : Nombre de Péclet (-). Il représente le rapport entre le transfert convectif et le transfert diffusif. Il est lié au coefficient de dispersion par la relation :

$$Pe = \frac{u \cdot L}{D} \quad (48)$$

- L : Longueur du système considéré (m)
- u : vitesse axiale du fluide ($m \cdot s^{-1}$)

Pour de faibles valeurs du nombre de Péclet, on se rapproche de l'écoulement idéal d'un réacteur parfaitement agité, alors que pour des valeurs importante ($Pe > 200$), on se rapproche d'un écoulement piston.

Les déviations des courbes expérimentales à ces modèles sont révélatrices de problèmes potentiels d'écoulement comme la présence de zones mortes ou de chemins préférentiels. Ils permettent donc un premier diagnostic. L'association en parallèle ou en série des modèles permet une description plus précise du réacteur en prenant en compte ces différences à l'idéalité en contrepartie de la simplicité du calcul de la DTS et des calculs de cinétique. L'utilisation d'outils de modélisation dans ces cas-là peut être pertinente.

5.3. Détermination de la distribution de temps de séjour du pilote continu

Cette méthode permet d'obtenir des données comme le temps de séjour moyen et diagnostiquer certaines déviations comparées à un écoulement parfait. Elle est utilisée dans l'industrie des liquides alimentaires car des temps de séjour insuffisants peuvent compromettre la pasteurisation de certains produits et entraîner par la suite des problèmes sanitaires [235]. Dans un premier temps, le choix de la méthode est justifié. Dans un deuxième temps, les résultats de la distribution de temps de séjour sont discutés. Enfin, les résultats obtenus expérimentalement ont été comparés à une modélisation réalisée sous Fluent® par Christian Perret, membre du laboratoire L2CH au CEA.

5.3.1. Choix du traceur et de la méthode

Sous des conditions sous critiques, l'une des principales difficultés est de trouver un traceur stable et soluble dans l'eau. Afin de diagnostiquer les problèmes liés à l'écoulement, les essais ont été réalisés à froid, afin de s'affranchir de ce problème. Dans un premier temps et dans la continuité des travaux préliminaires réalisés au laboratoire, une solution alcaline ($[KOH]$, $21,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) a été injectée en continu dans le pilote (injection échelon) :

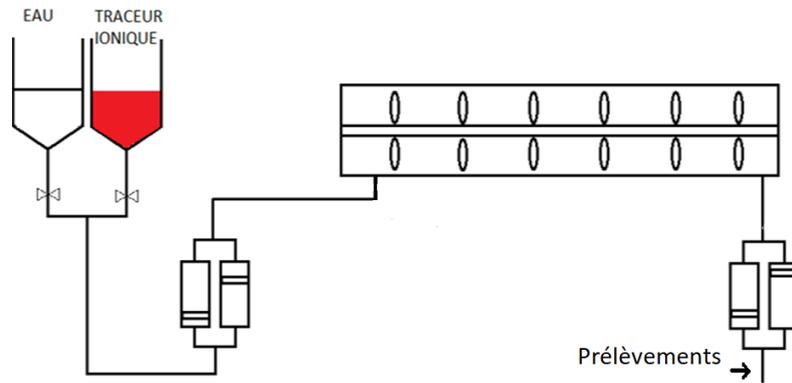


Figure 62 : Schéma du procédé (l'injection échelon)

La solution est prélevée à chaque refoulement de pompe, toutes les trois minutes et la concentration de $[K^+]$ a été mesurée par chromatographie ionique. Les Figure 63 et Figure 64 représentent les courbes de concentration et de distribution de temps de séjour obtenues. Pour une distribution à partir d'une injection échelon de concentration initiale C_0 , la DTS est estimée à partir de l'équation suivante :

$$E = \frac{dF}{dt} \quad (49)$$

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_0} \quad (50)$$

- C_0 : Concentration de l'échelon ($mol \cdot L^{-1}$)
- $C(t)$: Concentration en sortie de réacteur ($mol \cdot L^{-1}$)

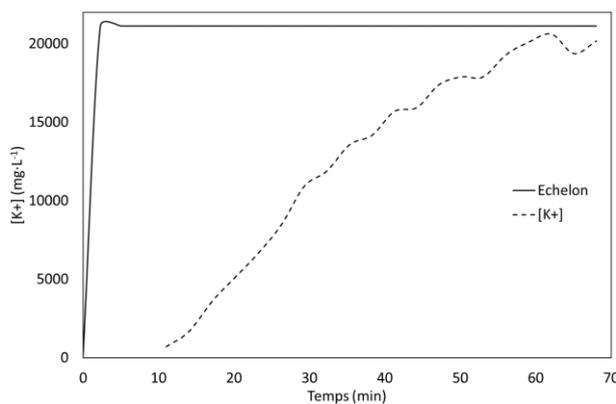


Figure 63 : Evolution de $[K^+]$ en fonction du temps

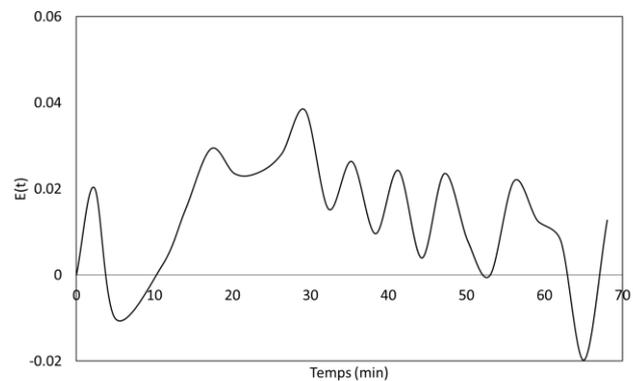


Figure 64 : Distribution du temps de séjour (injection échelon)

En sortie du procédé, nous retrouvons la concentration du traceur injectée en entrée au bout d'une heure. Or le temps de séjour théorique dans le cas d'un écoulement idéal est de 20 minutes. Expérimentalement, la concentration du traceur est égale à près de $\frac{1}{4}$ de celle de l'échelon au bout de 20 minutes. Cela indique que nous avons une partie du traceur qui stagne dans le réacteur, rejoignant l'hypothèse préalablement établie de la présence de volumes morts.

De plus, les variations temporelles de $[K^+]$ obtenues lors de l'échantillonnage sont sensiblement amplifiées lors du calcul de la DTS. Cela se manifeste par une succession de « bosses » (Figure 64). Afin de s'affranchir de ces variations, le pilote a ensuite été adapté afin de réaliser une injection de type Dirac (Figure 65) :

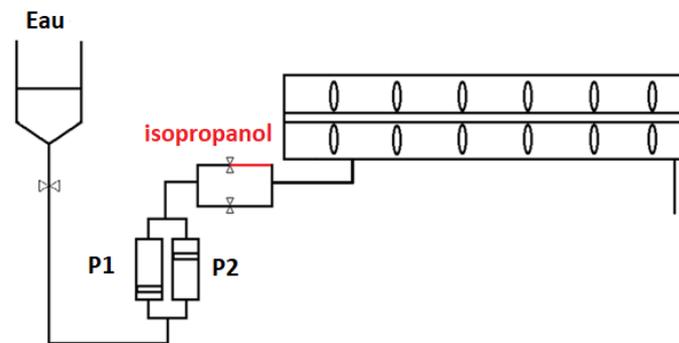


Figure 65 : Schéma du procédé (injection Dirac)

De l'eau est injectée en continu dans le réacteur. Le temps t_0 correspond au moment où l'alimentation du réacteur passe par le segment contenant le traceur. Dans notre cas, le temps d'injection t_{inj} est de 12 secondes, pour un temps de séjour théorique τ de 20 minutes. On fait donc l'hypothèse d'être dans le cas d'une injection de type Dirac ($t_{inj} < 100 \cdot \tau$) [233]. Toutes les minutes, un échantillon est prélevé en sortie de réacteur.

À des fins pratiques, on injecte de l'isopropanol et l'on suit en sortie l'évolution du carbone. Un segment de 5,9 ml d'isopropanol est injecté en amont du réacteur, poussé par de l'eau. Deux essais ont été réalisés, (Essais 1 et 2) mettant en évidence que le traceur restait dans le réacteur. Ces observations ont conduit à démonter le réacteur et à modifier la position de l'agitateur, dont les pales étaient orientées à contre-courant. Ce changement effectué, nous observons le pic du traceur au bout de quelques minutes (Essais 3 et 4, Figure 66). Les deux courbes obtenues à 100 tours par minutes présentent une allure proche, ce qui permet de valider la répétabilité des mesures.

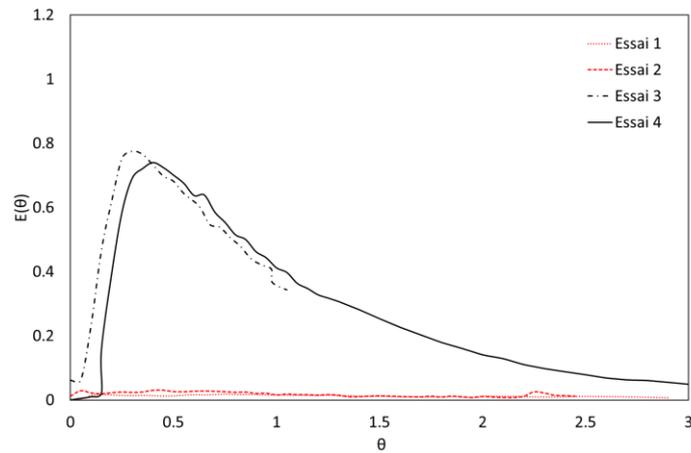


Figure 66 : DTS (100 tours par minute)

Enfin, cela met en évidence l'influence de l'agitation sur l'écoulement. Les mesures de DTS ont été réalisées pour différentes vitesses d'agitation (Figure 67) :

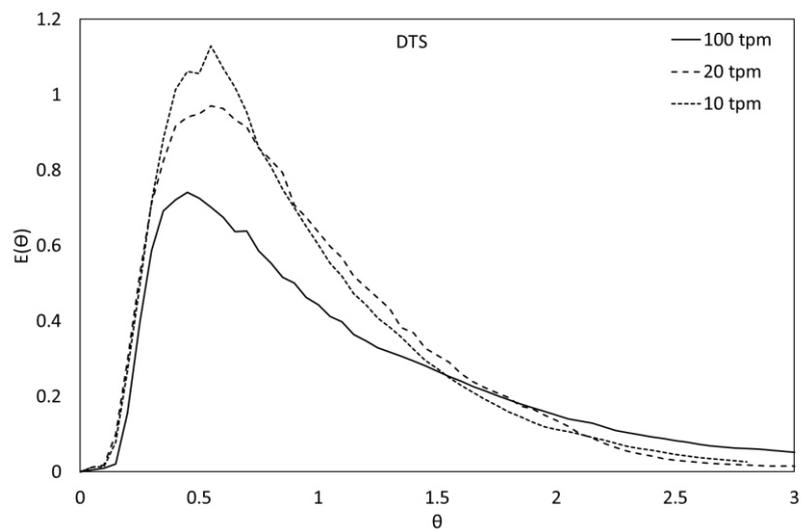


Figure 67 : DTS du réacteur pour différentes vitesses d'agitation (injection Dirac)

Les moments associés aux distributions de temps de séjour ont été calculés :

Tableau 17 : Temps moyen et variance calculés à partir de la distribution de temps de séjour

Vitesses d'agitation (tours par minute)	10	20	100
Temps moyen (min)	20,3	19,4	18,2
Variance (min ²)	167,4	118,0	189

Le traceur commence à sortir après 3 minutes de temps de séjour dans le réacteur. De plus, pour toutes les vitesses d'agitation, le pic de concentration du traceur sort avant le temps de séjour théorique τ (entre 6 et 10 minutes). Pour $100 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$, le pic de concentration sort plus rapidement. Cependant en augmentant la vitesse, on augmente également la dispersion du signal. Un temps plus long est donc nécessaire pour récupérer l'intégralité du traceur. Pour tous les signaux, nous observons donc un signal asymétrique, avec un pic de concentration qui sort avant τ . Les signaux s'éloignent donc des modèles d'écoulement parfaits.

Afin de modéliser simplement l'écoulement, les modèles de réacteurs parfaitement agités en cascade et dispersifs ont été comparés à la DTS calculée à partir des mesures expérimentales.

5.3.2. Représentation simplifiée de l'hydrodynamique du réacteur

L'ajustement est réalisé par la méthode des moindres carrés, et les paramètres d'ajustement sont respectivement le nombre de réacteurs, et le nombre de Péclet pour les modèles de réacteurs en cascade et dispersif. Les courbes de DTS sont représentées, avec celles des courbes ajustées, pour chaque vitesse d'agitation :

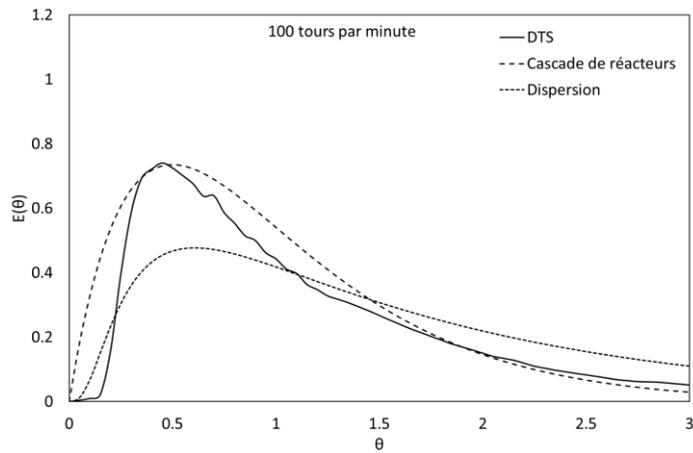


Figure 68 : DTS et modèles ajustés (100 tours par minute)

Nombre de réacteurs : 2

Valeur du Péclet : 2,3

Modèle retenu : Cascade de 2 réacteurs parfaitement agités en cascade

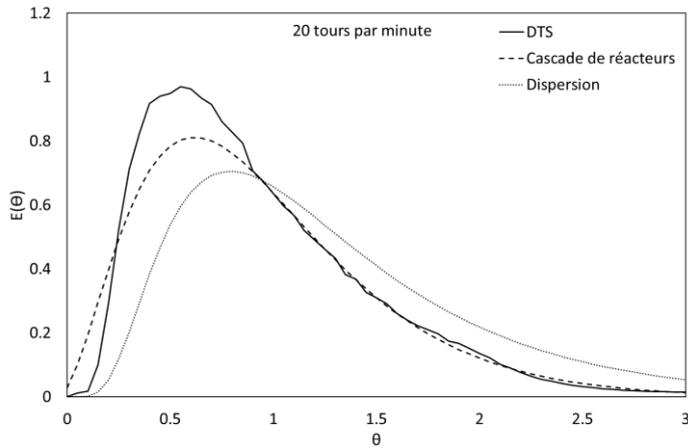
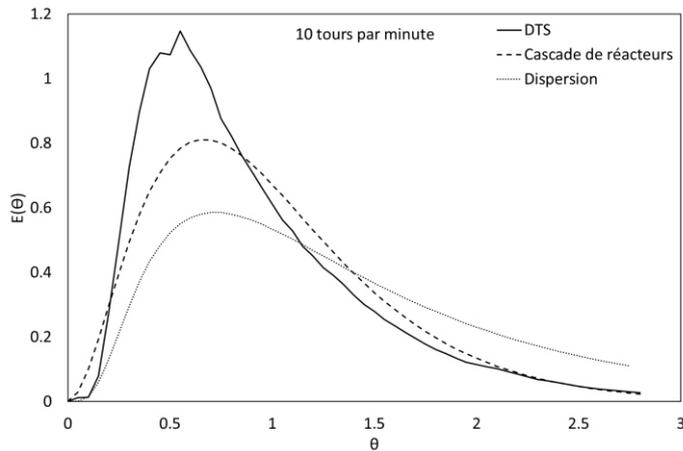


Figure 69 : DTS et modèles ajustés (20 tours par minute)

Nombre de réacteurs : 3

Valeur du Péclet : 5,7

Modèle retenu : Cascade de 3 réacteurs parfaitement agités en cascade



Nombre de réacteurs : 3

Valeur du Péclet : 3,8

Modèle retenu : Cascade de 3
réacteurs parfaitement agités en
cascade

Figure 70 : DTS et modèles ajustés (10 tours par minute)

5.4. Vers une modélisation CFD

Les mesures de concentration en sortie de réacteur ont servi à l'établissement d'un modèle simple de représentation hydrodynamique. Elles ont également été comparées à une modélisation de l'écoulement du réacteur réalisé sous Fluent®.

Un maillage tournant a été utilisé afin de modéliser l'agitation du réacteur. Dans le cadre de cette modélisation, 5 ml d'éthanol sont injectés dans le pilote, et la fraction massique est suivie en fonction du temps (Figure 71).

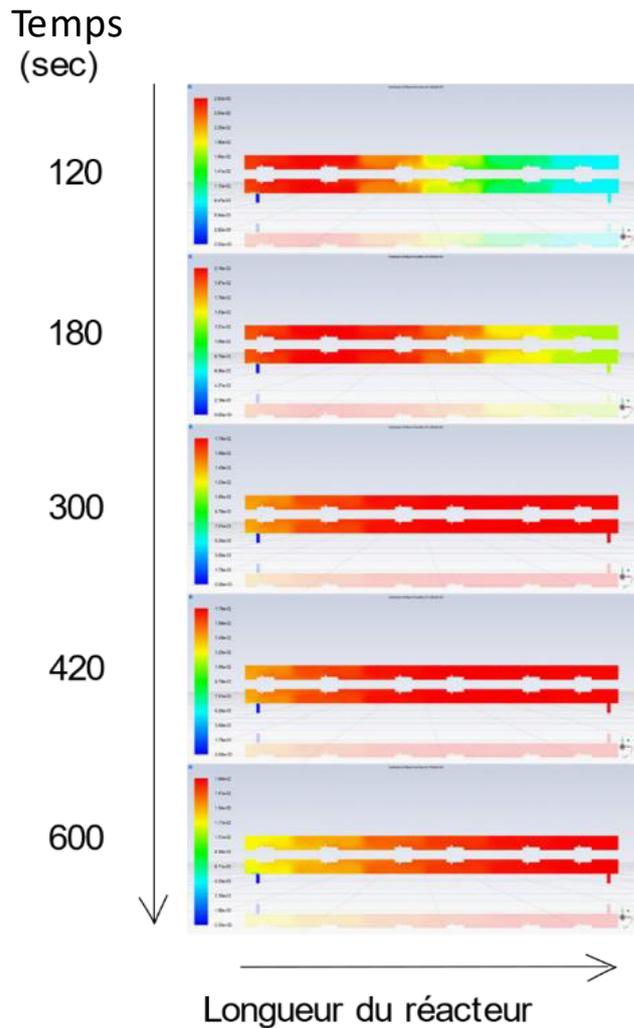


Figure 71 : Suivi de la fraction massique du traceur en fonction du temps dans le réacteur (agitation à 100 tours par minute)

On observe bien pour une agitation de $100 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$, qu'au bout de trois minutes nous détectons les premiers signes du traceur, et que le pic de concentration intervient au bout de 5 minutes, ce qui est cohérent avec les profils de concentration mesurés. Le pic de concentration semble détecté légèrement plus tard sous des vitesses d'agitation de 10 et 20 $\text{tours} \cdot \text{min}^{-1}$, mais les profils de concentration restent proches. Enfin, sans agitation, le traceur plafonne en haut du réacteur et n'est pas détecté en sortie, ce qui confirme bien les mesures réalisées avant modification de l'agitateur.

Les DTS obtenues à partir de la modélisation Fluent® et des résultats expérimentaux sont proches (Figure 72). La modélisation peut ainsi être validée pour ces résultats.

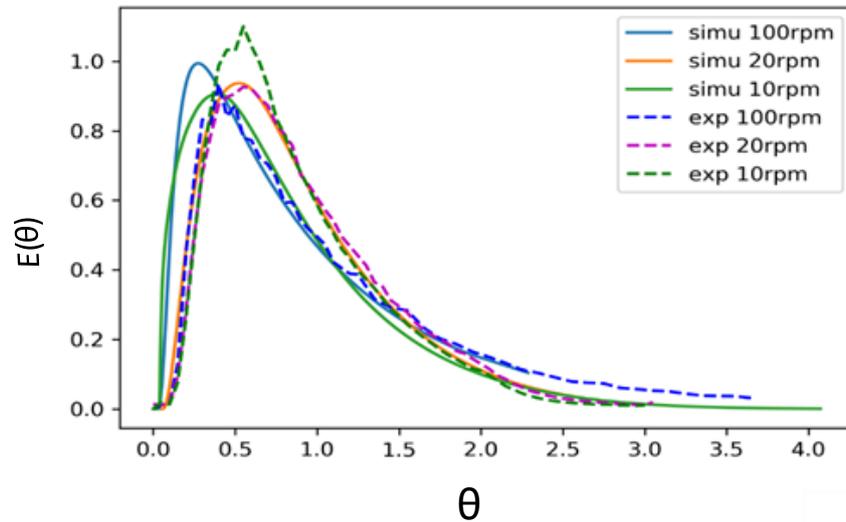


Figure 72 : Comparaisons des courbes DTS obtenues à partir de la modélisation Fluent® et des résultats expérimentaux

5.5. Conclusion

En conclusion, l'injection Dirac a été retenue afin de réduire l'impact des variations de l'échantillonnage sur le traitement des données. Les premiers résultats ont conduit à modifier le pilote, en particulier à modifier l'agitateur, et d'observer que le traceur sort rapidement au bout de 5 à 6 minutes. Le pic de concentration était atteint à 12 minutes sous une agitation de 100 tours·min⁻¹.

Les essais ont montré qu'une vitesse d'agitation élevée pouvait conduire à une sortie plus rapide du pic du traceur et un étalement de la courbe, dû à une plus grande dispersion du traceur et conduisant à des temps moyens de séjour moyens plus longs. Une traîne est observée pour tous les signaux et est plus ou moins marquée selon la vitesse d'agitation, pouvant être le signe d'une recirculation [233].

Les résultats expérimentaux ont permis d'orienter le choix des modèles de l'écoulement du réacteur vers un enchaînement de réacteurs en cascade, dont le nombre est plus important lorsque l'agitation est faible. Pour des essais sous une vitesse d'agitation de 100 tours·min⁻¹ correspondant à l'agitation habituelle lors des essais, c'est le modèle de deux réacteurs parfaitement agités en série qui est retenu.

Enfin, les mesures de concentration ont également permis de confirmer les résultats de la modélisation CFD de l'écoulement sous Fluent®, sous différentes vitesses d'agitation, et sans agitation.

6. Essais réalisés sur le pilote continu de liquéfaction

Les objectifs de ce chapitre sont de valider à l'échelle d'un pilote de laboratoire continu (HYDROLIQ) la faisabilité de la liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires, ainsi que d'étudier l'influence du passage en continu, sur les rendements et la composition des produits.

Dans un premier temps, les essais réalisés sur le pilote continu et les difficultés techniques rencontrées sont présentés. Dans une deuxième partie, les bilans massiques des essais sont présentés. Enfin une dernière partie se concentre sur l'analyse des produits de liquéfaction.

Tout au long de cette partie, les résultats obtenus sur le pilote continu sont comparés avec ceux obtenus sur le réacteur batch, réalisés pour 15 minutes de temps de réaction, et pour les températures sous lesquelles la production de *biohuile* est favorisée (300 °C pour les drêches de cassis, 315 °C pour les drêches de brasserie).

6.1. Historique des essais

Sur le pilote continu, la puissance peut être contrôlée ou manuellement, ou automatiquement pour répondre à une consigne de température. Pour certains essais, le xanthane est ajouté comme agent gélifiant.

La synthèse des essais réalisés sur le pilote continu se trouve Tableau 18 :

Tableau 18 : Synthèse des essais réalisés sur le pilote de liquéfaction continu

Nom des essais	Date	Ressource	Durée	Ajout de Xanthane	Conditions opératoires	Remarque
HYDROLIQ_35	22/10/18	Cassis	3 h	Oui	T °C : 300 °C	Blocage au niveau de l'alimentation
HYDROLIQ_45	19/03/19	Cassis	7 min	Non	Puissance constante	Blocage au niveau de l'alimentation
HYDROLIQ_45 (BIS)	09/04/19	Cassis	2 h	Non	Puissance constante	-
HYDROLIQ_51	28/10/19	Brasserie	4 h	Oui	Puissance constante	-
HYDROLIQ_52	13/11/19	Cassis	15 min	Non	T °C : 300 °C	Blocage au niveau de l'échangeur de chaleur

HYDROLIQ_53	19/11/19	Cassis	2 h	Non	T °C : 300 °C	Blocage au niveau de l'échangeur de chaleur
HYDROLIQ_59	09/06/20	Cassis	21 h	Oui	T °C : 300 °C	Décrochage de l'agitateur
HYDROLIQ_60	30/07/20	Brasserie	9 h	Oui	T °C : 315 °C	Blocage au niveau de l'échangeur de chaleur

Les résultats des essais réalisés en régulation de température, et pour une durée suffisamment longue (HYDROLIQ_59, HYDROLIQ_53 et HYDROLIQ_60) sont retenus, et comparés aux résultats des essais réalisés sur le pilote batch.

Plusieurs contraintes techniques récurrentes ont empêché le bon déroulement de certains essais :

- Des problèmes d'écoulement lors de l'alimentation du procédé. Des bouchons peuvent se former dans la cuve d'alimentation en raison d'un mauvais mélange eau-biomasse, et/ou de la sédimentation de la matière en fond de cuve, où est aspirée la solution. Lors du stockage, des petits agglomérats peuvent aussi se former, en particulier pour les drêches de cassis, qui ne se dissolvent pas lors du mélange avec l'eau, pouvant conduire à l'obstruction des tuyaux de l'installation (40 mm de diamètre).
- Les essais de distribution de temps de séjour avaient pu mettre en évidence les problèmes liés à l'agitateur, qui avait été conçu avec les pales orientés vers l'entrée du réacteur. Des modifications ont pu être réalisées afin d'éviter que la solution ne stagne dans le réacteur. On observe cependant des problèmes de découplage de l'agitateur avec l'arbre moteur pouvant conduire à l'arrêt de certains essais (Essai HYDROLIQ_59). Sans agitation la matière en suspension peut sédimenter, et entraver l'écoulement dans le réacteur horizontal. La chaleur ne se diffusant plus aussi rapidement, les parois deviennent plus chaudes, dépassant à certains endroits la température d'ébullition de l'eau.
- Nous observons pour plusieurs essais que l'échangeur de chaleur s'encrasse et se bouche en raison de la viscosité des *biocrudes* et du faible diamètre de l'échangeur.

Ces contraintes techniques liées à la gestion de solutions concentrées en matière sèche, et de la viscosité des produits en sortie ont conduit à développer un protocole pour préparer la ressource, et à adapter le pilote afin de réaliser des essais longue durée.

6.2. Préparation des solutions

La cuve d'alimentation est équipée d'un agitateur (Figure 18), cependant les temps de stockage sont parfois longs conduisant inévitablement à une sédimentation en fond de cuve. Sans agitation ni gélifiant, les particules de biomasse sédimentent (Figure 73, Figure 74) :

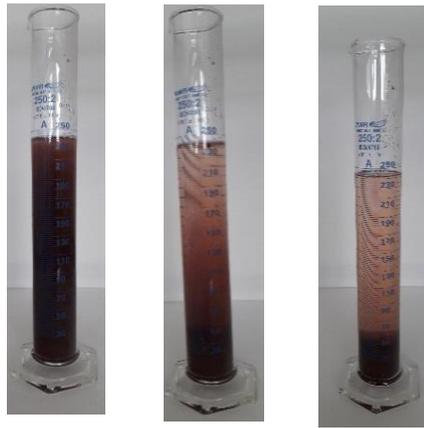


Figure 73 : Évolution du front de sédimentation des drêches de cassis après 0, 1 et 5 minutes (10 % de matière sèche)

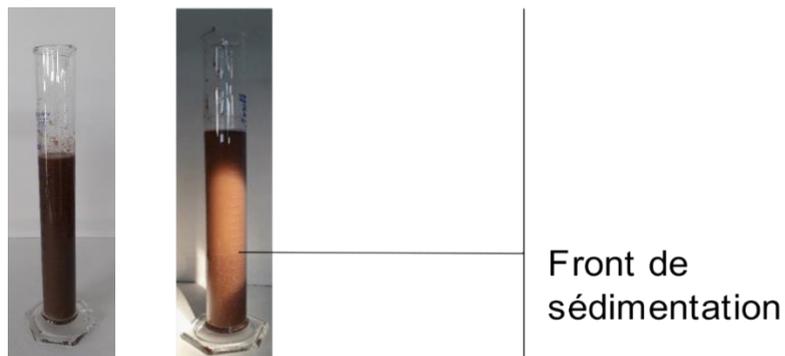


Figure 74 : Évolution du front de sédimentation des drêches de brasserie après 0 et 2 minutes (10 % de matière sèche)

Afin d'éviter l'accumulation de la biomasse en amont des pompes d'injection, un gélifiant est ajouté à la biomasse sèche et broyée. Les tests de sédimentation ont permis de comparer les pouvoirs gélifiants de l'amidon carboxyméthyle et du xanthane. Les mélanges ont été réalisés à froid sans chauffe préalable afin de se mettre dans les conditions de préparation des essais. Sous ces conditions, le xanthane ($C_{35}H_{49}O_{29}$) possède un pouvoir gélifiant plus important que l'amidon carboxyméthyle, ce qui permet d'en ajouter moins et garantir la stabilité de la biomasse en suspension. Le pouvoir

gélifiant de l'amidon à plus haute température est connu, et mériterait cependant d'être pris en compte dans le cas où la solution de biomasse serait préchauffée à 70 °C, en amont de la pompe [236].

Les essais sont réalisés en prenant 2 % de xanthane sur la matière sèche totale, ce qui représente 0,2 % de la masse totale de la solution. L'ajout du xanthane est supposé négligeable sur les rendements et la composition des produits. Le mélange sec est tamisé afin de retirer les agglomérats de plus de 1 mm de diamètre. L'eau est ensuite progressivement ajoutée au mélange sec de façon à obtenir des solutions stables contenant 10 % de matière sèche.

6.3. Adaptation du pilote

Comme il a été précédemment mentionné pour certains essais, l'échangeur en aval du réacteur tend à s'encrasser lorsque la solution se refroidit. Des agglomérats de *biocrude* se forment, ce qui peut bloquer l'écoulement, et générer des surpressions dans le réacteur. On constate généralement lors des essais, des sauts de températures mesurés par les thermocouples 8 et 10 (Figure 76) respectivement en amont et aval de l'échangeur de chaleur (Figure 75) :

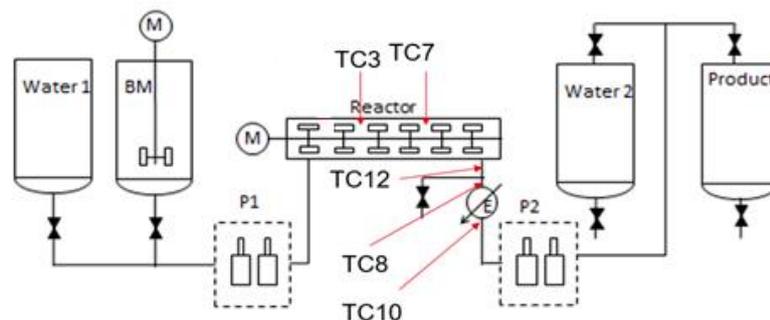


Figure 75 : Pilote de liquéfaction hydrothermale continu (HYDROLIQ) et certains des thermocouples

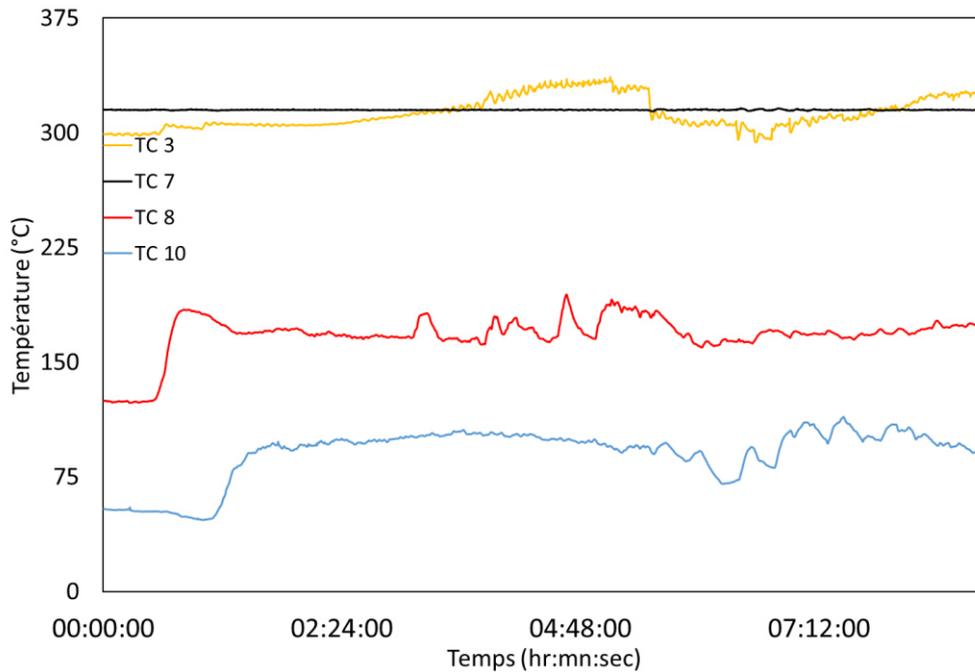
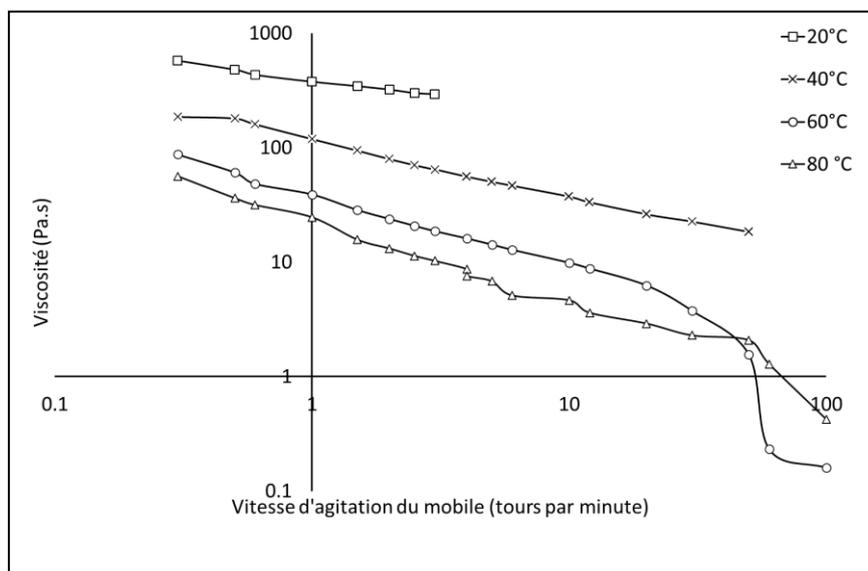


Figure 76 : Suivi de température lors de l'essai HYDROLIQ_60

Lorsque la température augmente, les amas de *biocrude* se détachent, permettant de retrouver une température stable. Cependant, si le *biocrude* vient à coincer le tuyau de l'échangeur, le débit n'est plus assuré, et la pression n'est plus régulée, mettant en sécurité l'installation. L'enjeu est donc ici de maintenir un flux continu, et d'éviter l'encrassement de l'échangeur causé par la viscosité des *biocrudes*.

Les viscosités des *biocrudes* issus des drêches de cassis et des drêches de brasserie (Figure 77) ont été mesurées à l'aide du dispositif décrit au 2.6.12:



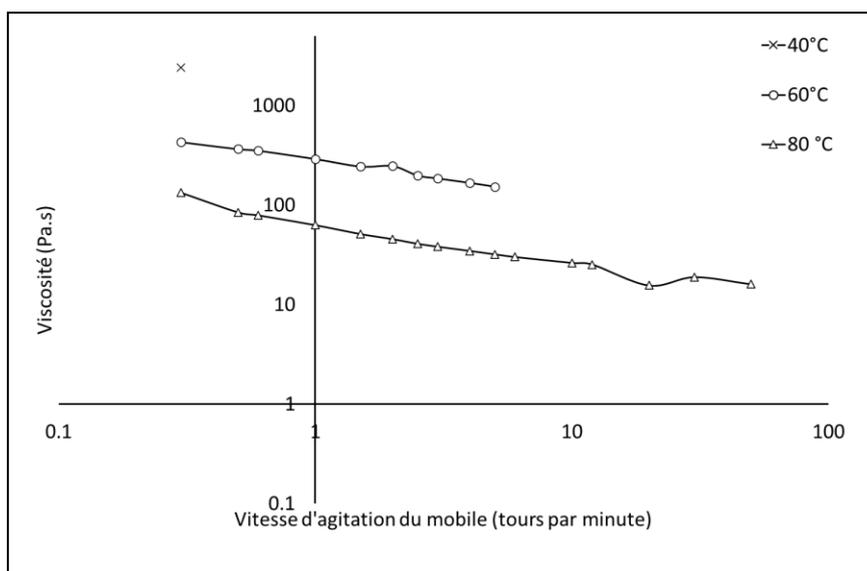


Figure 77 : Viscosités dynamiques en fonction de la vitesse de rotation du mobile pour les biocrudes issus des essais HYDROLIQ_59 (gauche) et HYDROLIQ_60 (droite)

NB : La viscosité du biocrude issu de l'essai HYDROLIQ_60 est trop importante pour des températures égales à 40 °C ou moins, et n'a pas pu être mesurée.

La viscosité est dépendante de la contrainte appliquée par le mobile, ce qui révèle le caractère non Newtonien des *biocrudes* obtenus.

Nous observons un saut dans la viscosité pour le *biocrude* provenant des drêches de cassis, qui semble devenir moins visqueux à partir de 60 °C. Sous l'effet de la température, il peut se liquéfier, conduisant à un déphasage entre ce dernier et l'eau. Le volume de l'échantillon se trouve réduit, limitant la viscosité en haut de la partie tournante du mobile.

Il est possible qu'en raison d'une composition différente, le *biocrude* issu des drêches de brasserie possède une température de fusion supérieure à celui des drêches de cassis, c'est pourquoi nous n'observons pas de saut de viscosité. Cette différence de composition peut également expliquer les différences de viscosité observées. Par exemple, sous 60 °C et avec une vitesse d'agitation du mobile de 1 $\text{tour}\cdot\text{min}^{-1}$ nous obtenons des viscosités dynamiques égales à 39 $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le biocrude issu des drêches de cassis contre 63 $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ pour celui des drêches de brasserie.

Différentes méthodes sont utilisées dans la littérature pour la mesure de viscosité des produits hydrothermaux, dont le *biocrude*. Dans notre cas, ce dernier est directement récupéré après liquéfaction sur un tamis de maillage 200 μm . Saba et al. [237] ont mis en évidence qu'une *biohuile* plus riche en oxygène, en acides et composés polyaromatiques lourds, était plus visqueuse, en comparant des huiles extraites par acétone ou cyclohexane. La différence de composition des

biohuiles obtenues des drêches de brasserie et drêches de cassis peut expliquer en partie de cette différence de viscosité.

En conclusion, les premiers essais menés sur le pilote continu ont permis de se confronter aux difficultés techniques. En premier lieu, la gestion de matière solide reste une difficulté spécifique aux résidus alimentaires, que l'on rencontre plus rarement dans le cas des boues ou des micro-algues par exemple. Le broyage est ici nécessaire, afin d'éviter les bouchons qui obstruaient l'entrée du réacteur. Il est aussi intéressant, puisqu'il permet de libérer certains sucres plus facilement, et facilite la mise en suspension des particules.

Enfin, les mesures de viscosité montrent le caractère non newtonien des *biocrudes* obtenus pour les deux biomasses. Une température de 60 à 80 °C permet de fluidifier celui obtenu à partir des drêches de cassis, c'est cependant l'effort appliqué qui permet de sensiblement diminuer la viscosité en sortie. Ces recommandations sont en accord avec celles de Mørup et al. [92] qui préconisent de garder l'effluent sous 70 °C à minima, afin d'éviter l'encrassement des installations en aval du réacteur. On observe cependant des valeurs différentes sous la température et les contraintes appliquées, selon la composition du *biocrude*, pouvant être dues à des différences de composition de la *biohuile*. La quantité de *biochar* dans le *biocrude* impacte également significativement sa viscosité, c'est pourquoi il peut être envisagé à l'instar de Mørup et al. [92], de récolter la partie solide par sédimentation ou filtrage en amont de la séparation des produits.

Le diamètre de l'échangeur a été agrandi de façon à pouvoir réaliser des essais longue durée. Cependant, pour certaines ressources produisant un *biocrude* particulièrement visqueux, le problème persiste et revient au bout de quelques heures (essai HYDROLIQ_60).

Ces adaptations du pilote ont permis de réaliser des essais de quelques heures sur les deux biomasses et de comparer ces résultats aux résultats obtenus sur le pilote batch. Les essais sur le pilote continu retenus pour la comparaison ont été réalisés à température constante (HYDROLIQ_59 et HYDROLIQ_53 pour les drêches de cassis et HYDROLIQ_60 pour les drêches de brasserie).

6.4. Comparaison des bilans massiques obtenus sur les réacteurs batch et continu

Pour des conditions opératoires identiques, il existe peu d'études étudiant l'impact du passage de batch à continu sur les rendements et la composition des produits, malgré des vitesses de chauffe et de refroidissement différentes. Sur le pilote continu, ces vitesses sont nettement plus importantes.

6.4.1. Taux d'humidité des *biocrudes*

En raison des quantités importantes de produits en sortie du pilote continu, le *biocrude* est simplement filtré successivement à l'aide d'un tamis de 200 µm puis d'un tamis de 50 µm. Ce système permet de récupérer une grande partie du *biocrude*. Cependant, la déshydratation partielle opérée lors de la filtration sur Büchner, comme pour les essais batch, n'est pas envisageable à cette échelle. Le *biocrude* est donc plus humide en sortie de pilote continu. Des mesures de taux d'humidité ont été réalisées par la méthode Karl Fisher pour des *biocrudes* humides, séchés sous hotte (Température ambiante), et séchés à l'étuve :

Tableau 19 : Mesures du taux d'humidité par Karl Fisher des *biocrudes*

	Cassis		Brasserie	
	BATCH (300°C, 15 min)	CONTINU (HYDROLIQ_59)	BATCH (315 °C, 15 min)	CONTINU (HYDROLIQ_60)
<i>Biocrude</i> humide	13 %	48 ± 3 %	-	13 %
<i>Biocrude</i> séché sous hotte	14 ± 5 %	50 ± 2 %	6 %	25 %
<i>Biocrude</i> séché sous étuve	4 %	17 %	6 %	4 %

NB : Il est étonnant d'observer un taux d'humidité supérieur après séchage sous hotte du biocrude. Certaines mesures, en particulier sur biocrude humide, sont dépendantes de la qualité de l'échantillonnage. Vraisemblablement, le taux d'humidité du biocrude serait de 25 % pour le biocrude humide de l'essai HYDROLIQ_60. Cette valeur a été retenue pour les calculs ultérieurs.

Lorsque le produit présente une consistance huileuse, le séchage sous air semble moins efficace. Cette inégalité de séchage peut être liée à un phénomène de « croûtage », rendant la couche supérieure du produit imperméable et empêchant la diffusion et l'évaporation de l'eau.

Ces observations posent donc la question d'une séparation efficace du *biocrude* avec la phase aqueuse à l'échelle du pilote continu de laboratoire, ainsi qu'à plus large échelle. Dans certaines études, le *biocrude* est séparé par filtration de la phase aqueuse avant qu'une *biohuile* ne soit extraite par solvant. Le produit récupéré est donc sec et libre de tout composé solide et/ou cendres au prix de l'utilisation du solvant et de son évaporation [85], [238], [239]. La séparation du *biocrude* avec la phase

aqueuse peut également être envisagée par centrifugation [86], [92] permettant d'atteindre un taux d'humidité jusqu'à 9 % [92].

Les analyses suivantes ont été réalisées sur *biocrude* sec (après séchage sous hotte). La présence d'eau résiduelle a été prise en compte, et les valeurs ont été corrigées.

6.4.2. Estimation des rendements des produits

Jusqu'alors, la quantité de *biohuile* dans le *biocrude*, obtenu après séchage sous hotte, était calculée par différence entre la masse de *biocrude* et celle de *biochar* (méthode 1). Les valeurs ont pu être surestimées en raison de l'eau pouvant être extraite en même temps que la *biohuile*.

Afin de comparer la quantité de *biohuile* extractible des *biocrudes* obtenus sur les pilotes batch et continu, on mesure désormais la masse de *biohuile* que l'on récupère après extraction et évaporation du solvant (acétate d'éthyle). Les extractions sont faites sur *biocrude* humide, et le solvant est évaporé à l'aide de l'évaporateur rotatif sous 40°C, et le vide est ajusté de façon à éviter une ébullition trop importante (300 mbars) (méthode 2). Ce protocole permet de s'affranchir des incertitudes de mesure liées à la présence d'eau et à l'échantillonnage. La masse de *biohuile*, de *biochar* et d'eau sont ainsi connus. Les résultats obtenus sur batch et continu sont consignés dans le Tableau 20 .

Tableau 20 : Pourcentage de *biohuile* dans les *biocrudes* obtenus en batch et en continu

	Cassis	Brasserie
BATCH (méthode 1)	58 ± 3 %	51 ± 15 %
BATCH (méthode 2)	49 ± 1%	44 ± 12 %
CONTINU (méthode 2)	56 ± 1 %	64 %

Les incertitudes observées entre les méthodes 1 et 2 sont liées à la présence d'eau résiduelle, venant gonfler la masse de *biohuile* calculée.

Les pourcentages de *biohuile* dans les *biocrudes* obtenus sur le pilote continu sont supérieurs pour les essais réalisés en continu. Cela vient confirmer l'évolution de l'aspect visuel du *biocrude* des drêches de brasserie, pour lequel le ratio massique de *biohuile* sur *biochar* devient supérieur à 1 :



Figure 78 : Biocrudes secs issus de la liquéfaction des drêches de brasserie en batch (gauche) et en continu (droite) avec leur ratio massique biohuile/biochar respectif

Les rendements massiques des essais sont fournis dans le Tableau 21 :

Tableau 21 : Rendements massiques des produits obtenus en batch et en continu

	Cassis				Brasserie				
	Batch			Continu	Batch			Continu	
Rendement gaz (%)	13 ± 2			14,8 ± 0,8	12,4 ± 0,6			18,6	
Rendement <i>biocrude</i> (%)	58 ± 4			36,3	19,8	47 ± 5			37,2
Rendement en <i>biohuile</i> (%)	33 ± 3			20,3	11	24 ± 8			23,8
Rendement en <i>biochar</i> (%)	24 ± 1			16,0	8,7	23 ± 6			13,4
Bouclage en carbone (%)	100,5	106,5	103,8	86,5	77,8	89,7	107,4	105,4	95,4

Les faibles rendements en *biocrude*, *biohuile* et *biochar* constatés pour les drêches de cassis sur les essais en continu sont dus à des pertes de matière lors des essais.

Wu et al. [240] ont montré qu'une plus grande vitesse de chauffe diminuait la quantité de char pour la cellulose et la paille de blé, pour des vitesses de chauffe allant de 10 à 40 °C·min⁻¹. Ces observations sont partagées par Brand et al. [52] ayant montré que le rendement en *biohuile* pouvait atteindre jusqu'à 27 % pour des vitesses de chauffe de 20 °C·min⁻¹ contre 15 % pour 2 °C·min⁻¹ pour la liquéfaction de bois sous 350 °C. Cette augmentation du rendement en huile s'accompagne d'une réduction de la quantité de résidu solide. Pour de plus grandes vitesses de chauffe, le temps passé sous le domaine de carbonisation hydrothermale est réduit, favorisant la transformation des composés intermédiaires sous l'effet de la température. En sortie du réacteur continu, les produits sont également séparés plus rapidement que dans le réacteur batch, limitant les éventuelles réactions de polymérisation pouvant avoir lieu dans le réacteur fermé batch entre les composés de la phase aqueuse et de la *biohuile*.

Les composés de la *biohuile* peuvent subir des réactions secondaires favorisant la production de composés légers ou de gaz plutôt que de la formation de *biochar* secondaire, favorisée pour des temps de chauffe longs, à l'instar de l'huile de pyrolyse [241].

Debdoubi et al. [242] soulignent que dans le cas de la pyrolyse d'esparto, le ratio molaire de H/C augmente, et celui de O/C diminue avec des vitesses de chauffe croissantes. Indépendamment des quantités de gaz mesurées, on observe également une diminution du ratio O/C et une augmentation du ratio H/C lors du passage en continu (Figure 79 et Figure 80). Bien que ces réactions soient à l'origine d'une perte de carbone, les *biocrudes* en sortie présentent une quantité d'oxygène moindre, et des compositions élémentaires qui se rapprochent davantage de celle d'un pétrole brut [190]. Les valeurs ont été moyennées sur différents essais en batch, et à partir de différents échantillons pour les essais continus :

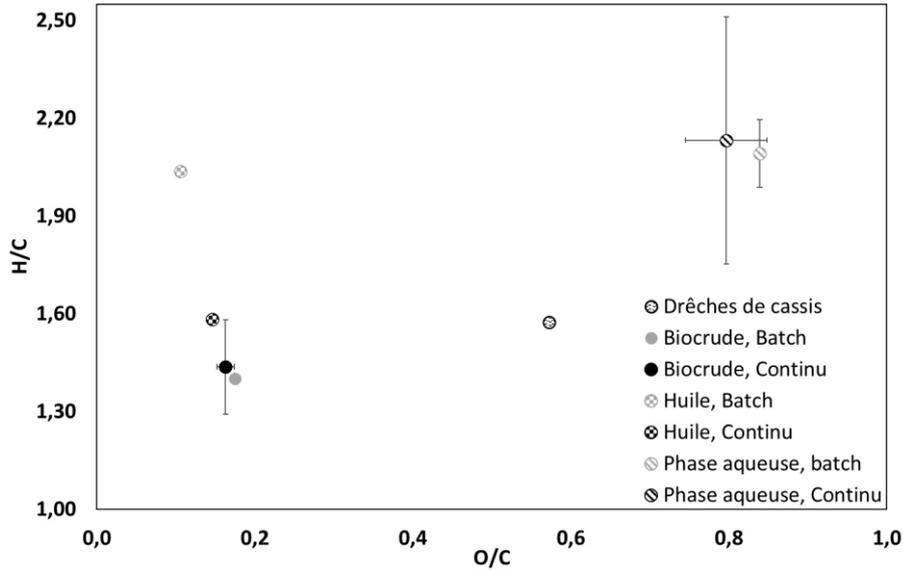


Figure 79 : Diagramme de Van Krevelen des produits obtenus sur les pilotes batch (300 °C, 15 min) et continu (HYDROLIQ_53 et HYDROLIQ_59)

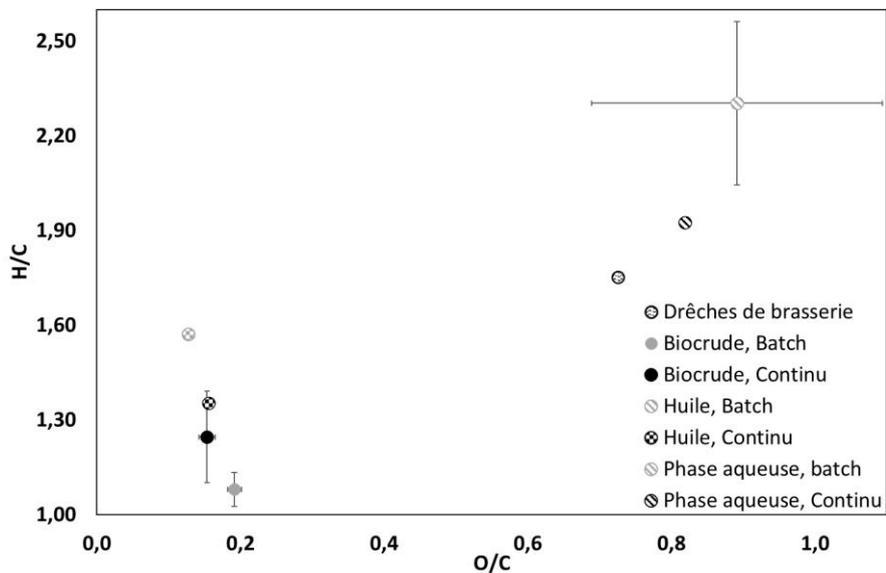


Figure 80 : Diagramme de Van Krevelen des produits obtenus sur les pilotes batch (315 °C, 15 min) et continu (HYDROLIQ_60)

Nous observons pour les deux drêches une augmentation du ratio H/C et une diminution du ratio O/C pour les *biohuiles* issues du batch comparé à celles obtenues sur le pilote continu. Pour le pilote continu, la composition élémentaire du *biocrude* se rapproche davantage de la composition des *biohuiles* extraites, en raison de leur concentration plus importante dans le *biocrude*. En continu, nous produisons donc un *biocrude* plus riche en *biohuile*, *biohuile* plus riche en oxygène que celles issues du pilote batch. Cette différence peut être également due aux temps de réaction plus longs en batch, allongés par la chauffe et le refroidissement, favorisant la désoxygénation.

On observe bien des différences de rendements en changeant la configuration du réacteur, laissant penser qu'en évitant la formation de *biochar* secondaire, on favorise la production de gaz et l'on solubilise une partie plus importante de la matière organique en phase aqueuse. Des analyses complémentaires ont été réalisées afin de comprendre l'impact de la configuration du réacteur sur la composition des produits.

6.5. Analyses des produits de liquéfaction issus du batch et du continu

Le choix du réacteur peut favoriser certains chemins réactionnels, tels que la décarboxylation, et limiter la production de *biochar* en limitant les rencontres de composés intermédiaires pouvant conduire à la formation de *biochar* secondaire. L'objet de cette partie est de comprendre l'influence du passage en continu sur la composition des *biocrudes* et des phases aqueuses.

6.5.1. Répartition du carbone et de l'azote

En suivant la répartition du carbone et de l'azote, on observe que l'on augmente la récupération du carbone sous forme de gaz et dans la phase aqueuse pour les essais en continu (Figure 81). On récupère également davantage d'azote en phase aqueuse et on diminue sa concentration dans le *biochar* (Figure 82) :

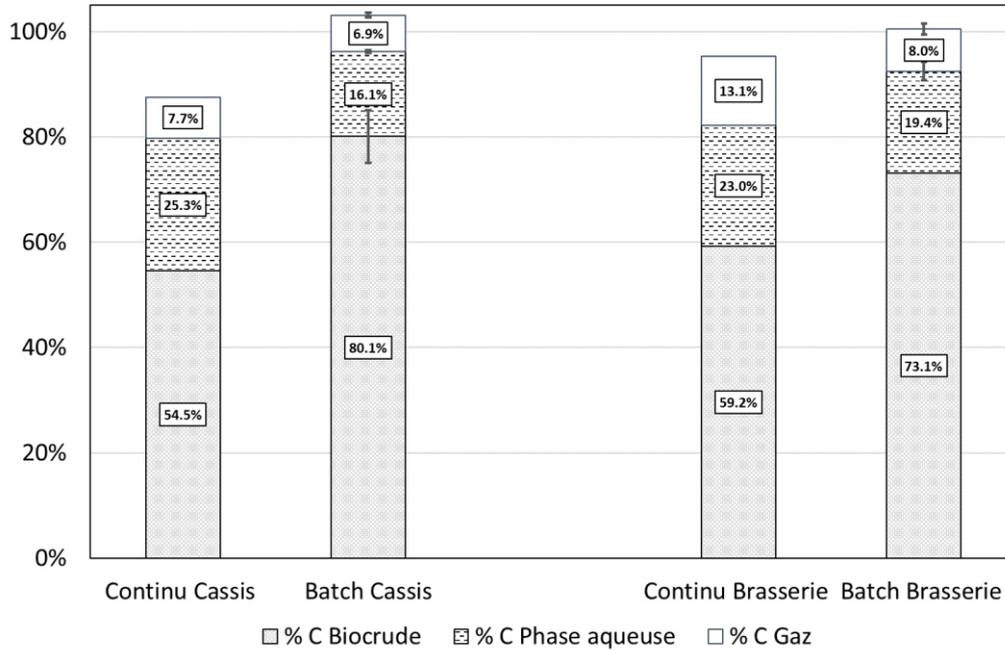


Figure 81 : Distribution du carbone entre les différents produits

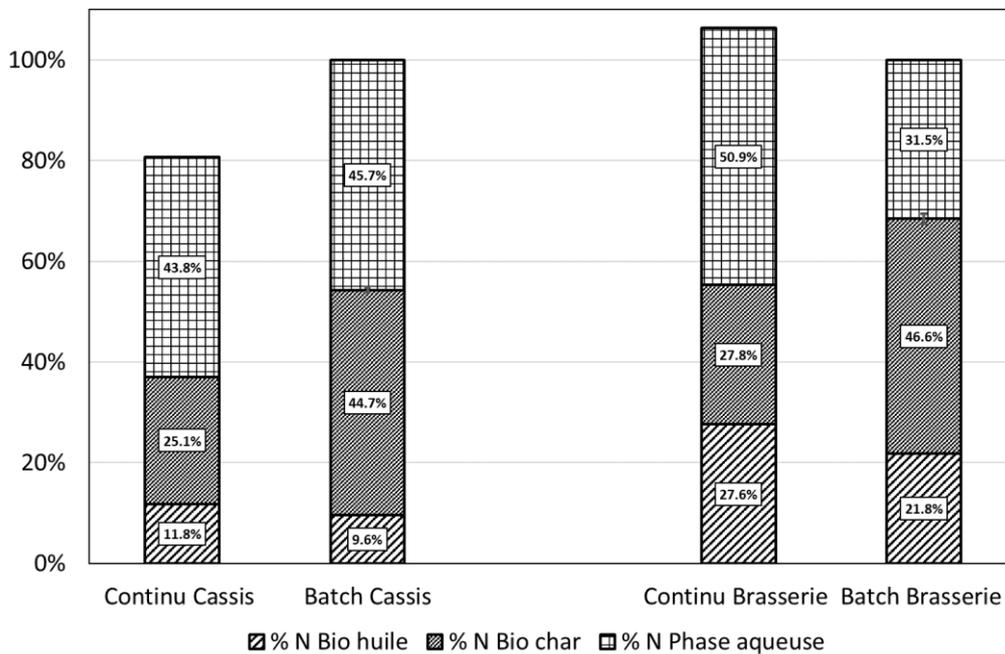


Figure 82 : Distribution de l'azote entre les différents produits

NB : Le calcul du % de N en phase aqueuse pour les essais en batch est calculé par différence. Pour le continu, il est calculé à partir de la quantité de matière organique de la phase aqueuse sèche. Une partie du biocrude n'a pas été entièrement collecté, d'où un bilan ne bouclant pas à 100 %.

Les travaux menés par Constanzo et al. [243] sur l'extraction de protéines en amont de la liquéfaction de micro-algues, ont permis de mettre en évidence qu'en injectant directement la biomasse entre 200 °C et 250 °C dans de l'eau chauffée, on favorisait la solubilisation de l'azote, comparée à une

solution chauffée sous une consigne de 10°C·min⁻¹. Ces observations sont donc cohérentes avec cette étude, confirmant l'effet de la vitesse de chauffe sur la répartition de l'azote entre les phases, mais également la diminution de la quantité de résidu solide sous une chauffe plus rapide.

Ces résultats semblent indiquer qu'une partie des composés azotés dissouts en phase aqueuse prend part à la part de formation de *biochar* secondaire, favorisée sous une chauffe lente.

6.5.2. Analyse des phases aqueuses

Les phases aqueuses obtenues à partir des essais réalisés sur les deux pilotes de liquéfaction, sous la même température ont été analysées par GC-MS. Les chromatogrammes obtenus sont similaires indiquant des compositions proches pour les phases aqueuses des essais en batch et continu. On observe cependant quelques différences pour certains composés, relevées dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Aires relatives des pics (%) des composés pour lesquels on observe des différences

			Cassis		Brasserie	
Composés	Formule	Temps de rétention (min)	Batch	Continu	Batch	Continu
Acide acétique	$C_2H_4O_2$	10,0	-	-	8,4	9,0
2-Propanone-1-Hydroxy	$C_3H_6O_2$	11,3	-	3,4	0,2	3,6
Pyrazine *	$C_4H_4N_2$	11,9	-	-	0,4	1,6
3-Hydroxy-2-Butanone	$C_4H_8O_2$	13,3	1,9	1,1	0,9	1,2
Acide Propanoïque *	$C_3H_6O_2$	15,4	-	-	1,8	3,1
Cyclopentanone	C_5H_8O	15,75	1,3	1,2	1,3	1,1
Pyrazine, méthyl	$C_5H_6N_2$	16,08	2,8	9,5	1,9	7,2
2-Cyclopenten-1-one	C_5H_6O	18,6	1,1	1	0,9	1,6
Pyrazine, éthyl *	$C_6H_8N_2$	19,6	0,2	2,3	1,8	2,2
2-méthyl-2-Cyclopenten-1-one	C_6H_8O	20,6	9,2	7,9	11,9	8,6
Ethanone, 1-(2-Furanyl) *	$C_6H_6O_2$	21,2	3,1	1	2,5	1,2
2.5 Hexanedione	$C_6H_{10}O_2$	22,8	1,5	1,0	1,1	1,4

2-Furancarboxaldehyde,5 méthyl	$C_6H_6O_2$	23,4	-	0,6	-	0,5
3-méthyl-2-cyclopenten-1-one	C_6H_8O	23,8	4	1,7	5,9	2,5
Butyrolactone *	$C_4H_6O_2$	23,9	2,9	1,3	3,5	1,9
2.3 diméthyl, 2-cyclopenten-1- one	$C_7H_{10}O$	25,4	1,3	0,7	2,1	1,4
3 méthyl ,1.2- cyclopentanedione	$C_6H_8O_2$	25,49	6,7	4,5	2,8	6,6
1H pyrrole,2 -carboxaldéhyde	C_5H_5NO	26,5	-	-	-	1,5
3 ethyl-2-hydroxy, 2- cyclopenten-1-one *	$C_7H_{10}O_2$	27,8	0,5	0,7	0,1	1,5
3-Pyridinol	C_5H_5NO	31,30	10,6	7,1	14,2	8,1
Phénylglycine butyl ester *	$C_{12}H_{17}NO_2$	40,06	-	-	0,2	0,8

* : composés présentant un Match ou R-Match avec la bibliothèque NIST inférieur à 800

Nous observons dans les phases aqueuses des essais continus, la présence d'acides (acétique, propanoïque), de cétones non cycliques (1-hydroxy-2-propanone) et de composés furaniques (5-méthyl-2furancarboxaldehyde), également présents dans les phases aqueuses des essais batch, menés avec un temps de réaction de 0 minute.

En parallèle, on observe dans les phases aqueuses des essais batch, une concentration plus élevée des composés obtenus sous les conditions les plus sévères (315 °C, 60 min) tels que le 3-pyridinol ou les cétones cycliques.

Au cumulé, le temps de réaction est plus important dans le batch, en raison de la chauffe et du refroidissement. De plus, cela suggère que le temps de séjour dans le pilote continu est inférieur à 20 minutes. Ces résultats sont cohérents avec les résultats de l'étude sur la distribution de temps de séjour, puisque la moitié du traceur sortait en l'espace de quelques minutes, avant le temps de séjour théorique du pilote (20 min), sous une agitation de $100 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$.

Enfin, nous observons que les phases aqueuses des essais continus sont plus riches en composés azotés. Ces observations sont cohérentes avec les mesures de répartition de l'azote dans la phase

aqueuse (Figure 82), et suggèrent ainsi, que certains de ces composés peuvent prendre part à la formation de *biochar* secondaire lors des essais batch.

6.5.3. Analyse de la masse moléculaire des *biohuiles*

Le passage en continu impacte les rendements des produits que nous pouvons attendre, mais également leur composition élémentaire. La masse moléculaire des *biohuiles* issues des essais batch et continu ont été analysées par GPC (2.6.13) et comparées. L'influence du stockage a été étudiée, en comparant des *biohuiles* « vieilles » produites au début de ce travail, et stockées sous température ambiante plusieurs mois, avec des *biohuiles* « fraîches » analysées à maxima 1 ou 2 jours après réaction et conservées au réfrigérateur. Dans un second temps, les résultats obtenus sur les *biohuiles* « fraîches » du batch sont comparées à celle obtenues en continu. Les valeurs des masses moléculaires sont exprimées en équivalent polystyrène.

6.5.3.1. Influence du stockage des *biohuiles*

Les *biohuiles* « fraîches » et « vieilles » sont comparées. Elles ont été obtenues sous les mêmes conditions opératoires (300 °C, 15 minutes pour les drêches de cassis, 315 °C, 15 minutes pour les drêches de brasserie). Les courbes des fractions molaires, et les fractions massiques cumulées sont représentées en fonction de la masse moléculaire (Figure 83, Figure 84, Figure 85, Figure 86).

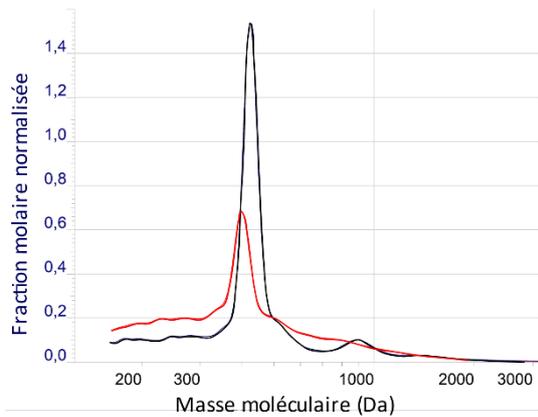


Figure 83 : Fraction molaire normalisée des composés de la biohuile issues de la liquéfaction des drêches de cassis : « fraîche » (rouge) et « vieillie » (bleue)

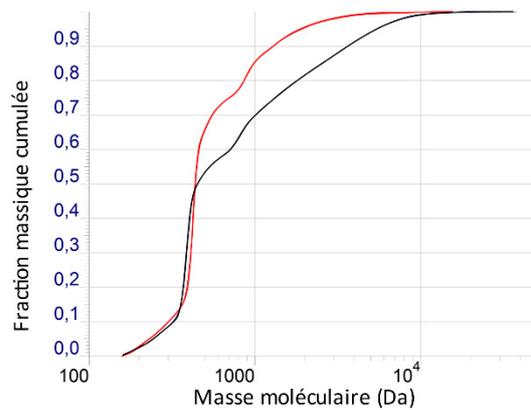


Figure 84 : Fraction massique cumulée des composés des biohuiles issues de la liquéfaction des drêches de cassis : « fraîche » (rouge) et « vieillie » (bleue)

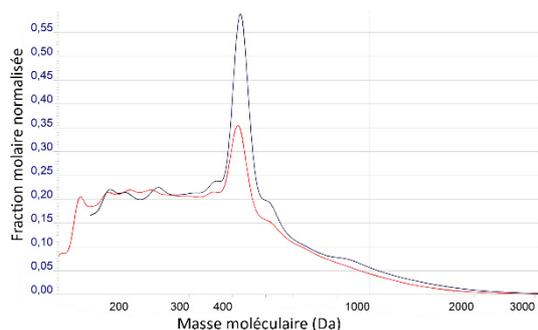


Figure 85 : Fraction molaire normalisée des composés de la biohuile issues de la liquéfaction des drêches de brasserie : « fraîche » (rouge) et « vieillie » (bleue)

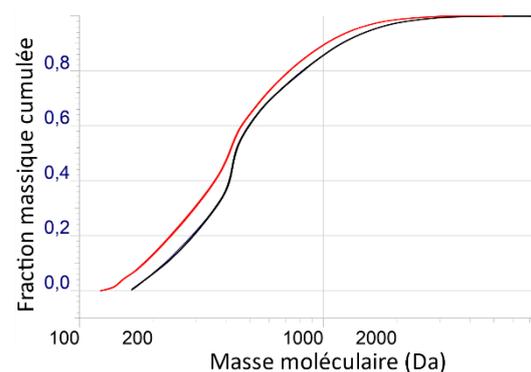


Figure 86 : Fraction massique cumulée des composés des biohuiles issues de la liquéfaction des drêches de brasserie : « fraîche » (rouge) et « vieillie » (bleue)

Dans les deux cas, nous observons après stockage, qu'un pic majoritaire se distingue. Pour la *biohuile* des drêches de cassis, le pic se décale légèrement lors du vieillissement vers la droite (Figure 83), et des composés à plus haute masse moléculaire apparaissent. Cela se traduit sur les courbes de fractions massiques cumulées par un décrochage des courbes au-delà de 400 Da (Figure 84).

Lyckeskog et al. [244] ont étudié l'influence du stockage sur les propriétés de l'huile issue de la conversion de la lignine à 350 °C. Au cours du vieillissement, ils ont observé l'apparition de condensats, et la disparition de composés phénoliques monomériques. Ces condensats révèlent une structure aromatique cyclique, ce qui suggère que certains composés phénoliques légers puissent être à l'origine de l'instabilité de l'huile et réagir. Les pertes massiques engendrées par la condensation restent cependant faibles, ce qui indique une bonne stabilité des huiles obtenues. En moyenne, les masses moléculaires des *biohuiles* obtenues varient également peu :

Tableau 23 : Valeurs des masses moléculaires des biohuiles (batch)

	(Da)	FRAICHE	VIEILLE
Cassis	Mn	431	462
	Mw	643	713
Brasserie	Mn	379	405
	Mw	547	610

- M_n : Masse moléculaire moyenne en nombre (Da)
- M_w : Masse moléculaire moyenne en masse (Da)

En moyenne, la *biohuile* provenant des drêches de brasserie est plus légère que celle issue des drêches de cassis. Les drêches de brasserie contiennent moins de lipides, et une fraction plus importante provient de la décomposition des sucres et des protéines en composés plus légers (Figure 87) :

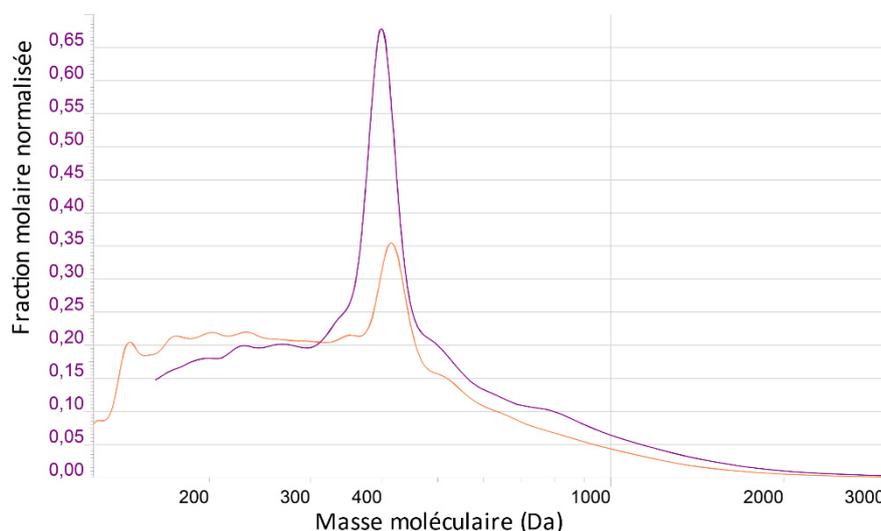


Figure 87 : Fraction molaire normalisée des composés des biohuiles de liquéfaction de drêches de cassis (violet) et brasserie (orange) (essais batch)

6.5.3.2. Comparaison des biohuiles obtenues en réacteur batch et continu

Afin de mieux comprendre la différence de rendement observée entre batch et continu, les *biohuiles* ont été analysées par GPC. L'objectif est ici de comprendre comment le passage en continu impacte la composition de la *biohuile*.

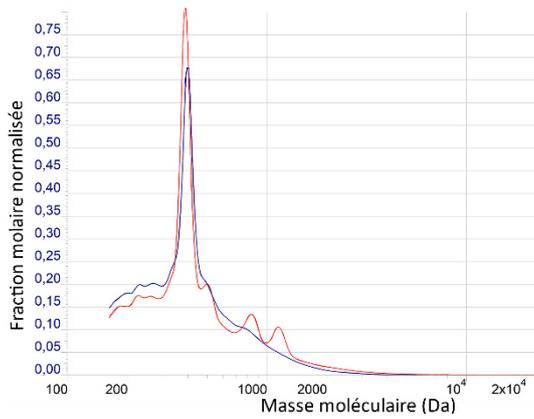


Figure 88 : Fraction molaire normalisée des composés des biohuiles issues de la liquéfaction des drêches de cassis en batch (bleue) et en continu (rouge)

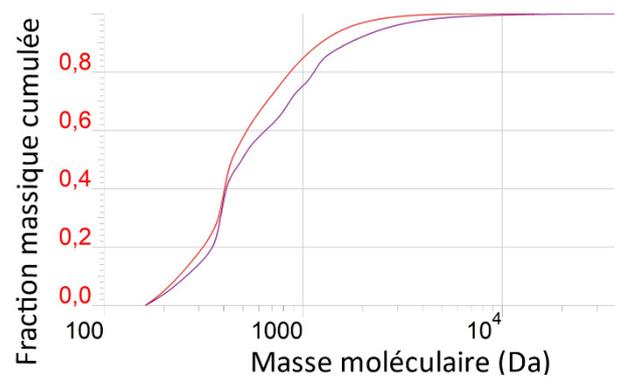


Figure 89 : Fraction massique cumulée des composés des biohuiles issues de la liquéfaction des drêches de cassis en batch (rouge) et continu (violet)

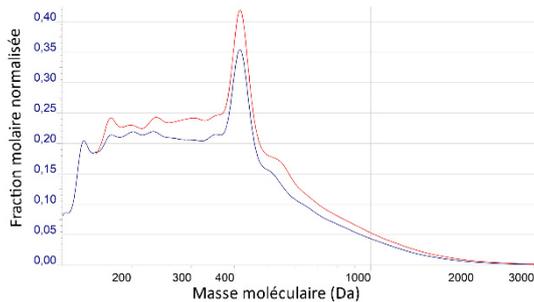


Figure 90 : Fraction molaire normalisée des composés des biohuiles issues de la liquéfaction des drêches de brasserie en batch (bleue) et continu (rouge)

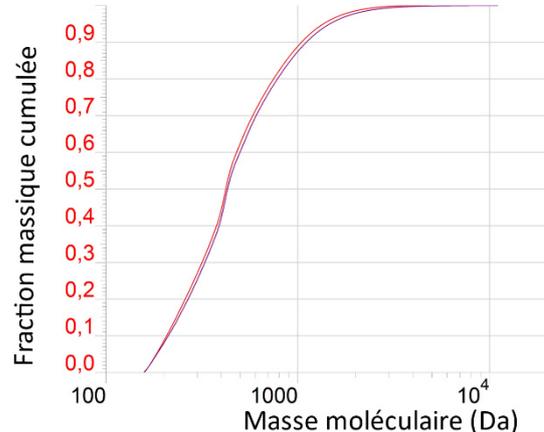


Figure 91 : Fraction massique cumulée des composés des biohuiles issues de la liquéfaction des drêches de brasserie en batch (rouge) et continu (violet)

Nous observons, pour les biohuiles des deux biomasses, les mêmes pics majoritaires entre les essais batch et continu. Notons cependant l'apparition de composés à plus haut poids moléculaires, à 850 et 1 200 Da (Figure 92), dans la biohuile de l'essai continu sur les drêches de cassis et le décalage entre les courbes des fractions cumulées.

La présence de composés lourds rend la masse moléculaire moyenne des *biohuiles* issues du continu plus importante, en particulier pour la *biohuile* des drêches de cassis (Tableau 24) :

Tableau 24 : Masses moléculaires moyennes (M_n et M_w) et masses au pic (M_p) obtenues pour les différentes biohuiles

	(Da)	Batch	Continu
Cassis	M_n	431	478
	M_w	643	899
	M_p	402	391
Brasserie	M_n	379	395
	M_w	547	607
	M_p	419	419

- M_n : Masse moléculaire moyenne en nombre (Da)
- M_p : Masse moléculaire au pic (Da)
- M_w : Masse moléculaire moyenne en masse (Da)

Ces valeurs étant exprimées en équivalent polystyrène, des étalons d'acide linoléique (x 2) et d'acide palmitique ont été passés en GPC. Les valeurs des volumes de rétention ainsi que les masses au pic ont été mesurées :

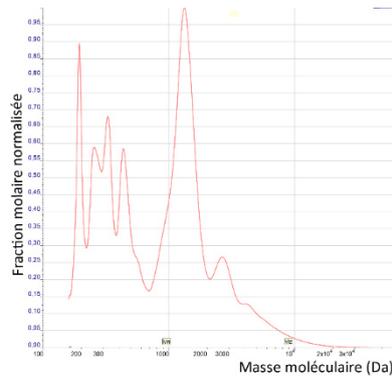
Tableau 25 : Valeurs des temps de rétention et masses au pic des acides gras

	Acide linoléique	Acide palmitique
Volume de rétention (ml)	25,26 ± 0,02	25,19
Masse moléculaire au pic (Da)	410 ± 4	424

Les valeurs obtenues pour les acides gras sont proches. Les masses au pic et les volumes de rétention des étalons semblent indiquer que le pic majoritaire observé dans les *biohuiles* des biomasses soit dû à la présence d'acide gras, en l'occurrence de l'acide linoléique pour celle issue de la liquéfaction des drêches de cassis, ce qui semble cohérent avec les résultats de l'analyse GC-MS. Pour les drêches de brasserie, nous observons également un pic majoritaire, dont la masse au pic semble être proche de celle de l'acide palmitique. Le passage de ces étalons permet également d'interpréter le décalage de pic observé pour l'huile issue des drêches de cassis après stockage.

L'acide linoléique est un acide gras polyinsaturé, pouvant être plus instable et sensible à l'oxydation de l'air ou du solvant [245]. Le pic lié à la présence d'acide linoléique devient donc moins important, au profit d'un autre plus stable, ce qui peut expliquer ce décalage. La stabilité des *biohuiles* de liquéfaction des drêches de brasserie peut ainsi s'expliquer par la présence d'acides gras plus stables.

Nous observons également que le passage en continu impacte moins la composition de l'huile des drêches de brasserie que celle des drêches de cassis. Comme nous avons pu le voir dans l'étude de la distribution de temps de séjour, une partie du traceur sort rapidement du réacteur, à partir de 3 minutes. Il n'est donc pas exclu que dans le cadre de cet essai, une partie de la biomasse ait passé un temps plus court dans le réacteur. La fraction lipidique des drêches de cassis a été analysée par GPC afin de vérifier la présence de lipides résiduels :



défi important à cette échelle. Il est probable que ces problèmes ne soient pas rencontrés à plus grande échelle en raison du diamètre des tuyaux plus importants.

Tout au long de ces essais, les pompes ont été le point sensible de ce procédé. À plus large échelle la prise en compte des aléas de la nature de la biomasse (concentration en matière sèche, présence d'impuretés, inhomogénéité de la ressource) et des viscosités des produits est à considérer lors du choix des pompes afin de garantir un écoulement fluide. Enfin, les mesures du taux d'humidité des *biocrudes* soulignent la nécessité de développer des méthodes efficaces de séparation de la phase aqueuse et du *biocrude*, afin de conserver le gain énergétique lié à l'absence de séchage en amont de la liquéfaction.

Sous les mêmes températures d'étude, les quantités de *biocrude*, et particulièrement de *biochar*, sont inférieures lors du passage en continu, alors que l'on favorise la production de gaz et la solubilisation de la matière organique. Les analyses de composition des phases aqueuses et des *biohuiles* mettent en évidence la présence de certains composés dans les produits issus d'essais continus et absents dans ceux issus du batch. Ces différences de composition, couplées aux analyses sur répartition du carbone et de l'azote, soutiennent l'idée que certains de ces composés prennent part à la formation de *biochar* secondaire lors d'essais en batch, limitant leur décomposition en composés plus légers ou en gaz. L'analyse infrarouge des *biochars* issus d'essais en continu n'a pas été réalisée, mais serait intéressante afin d'étayer les résultats obtenus sur les phases aqueuses et les *biohuiles*.

Comme le suggèrent les analyses GC-MS de phases aqueuses, il est possible que le temps de séjour dans le pilote continu soit inférieur à 15 minutes. Des essais avec des temps de séjour plus longs (débits plus faibles) seraient intéressants. Cela permettrait également de voir, si à l'instar des résultats du batch, la formation de gaz est complète en l'espace de quelques minutes, ou bien si le rendement évolue avec le temps de réaction, au travers de la décomposition secondaire de certains composés.

Enfin, il semble que les *biohuiles* ne vieillissent que légèrement, et que le passage en continu impacte assez peu la distribution de masse moléculaire des composés. Cependant, on observe que la composition des biomasses joue un rôle, en particulier la nature des acides gras présents, puisque la *biohuile* produite à partir des drêches de cassis semble plus sensible à ces deux paramètres.

7. Détermination de l'enthalpie de liquéfaction hydrothermale

Ce chapitre présente les résultats obtenus sur l'estimation de l'enthalpie de liquéfaction hydrothermale, des deux biomasses étudiées. Il se décline en trois parties, reprenant les méthodes expliquées précédemment :

- Détermination de l'enthalpie par le calcul à partir des bilans de matière et de la caractérisation des produits
- Détermination de l'enthalpie de réaction à partir des mesures de puissance sous consigne de rampe de température ($15\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) (2.4)
- Détermination de l'enthalpie de réaction à partir des mesures de température après consigne de puissance (2.5)

Pour la dernière méthode, des essais avec des molécules modèles ont été effectués afin de vérifier l'influence de ces constituants seuls sur le comportement thermique observé.

7.1. Bilan d'énergie

Les bilans d'énergie ont été réalisés sur les essais à température constante sur HYDROLIQ (HYDROLIQ_59 et HYDROLIQ_60, cf partie 6). L'énergie contenue dans chaque produit est estimée à partir de sa masse ainsi que son PCS. Dans le cas du gaz, le PCS de chaque gaz permet d'estimer le PCS résultant. La phase aqueuse est séchée à l'aide d'un évaporateur rotatif, ce qui permet d'estimer la masse d'organiques dissouts. Le PCS de cette fraction organique est ensuite estimé par bombe calorimétrique (2.6.11). Enfin, l'énergie contenue dans le *biocrude* sec est estimé à partir de sa masse, ainsi que de son PCS, également mesuré à l'aide de la bombe calorimétrique. Les rendements ainsi que les PCS sont présentés Tableau 26 :

Tableau 26 : Rendements, et PCS des produits issus des essais continus

	Drêches de cassis	Drêches de brasserie
Rendements expérimentaux (%)	14,2	21,2
Composition du mélange (% volumique)		
CO ₂	95,9	94,8
CO	3,6	4,6

CH ₄	0,4	0,3
H ₂	0,2	0,3
PCS moyen du gaz (MJ·kg ⁻¹)	0,32	0,37
Rendements expérimentaux en <i>biocrude</i> (%)	36 ± 9	37 ± 4
PCS <i>biocrude</i> (MJ·kg ⁻¹)	34,5 ± 0,1	33,6 ± 0,1
PCS organiques dissouts (MJ·kg ⁻¹)	19,5 ± 0,1	19,6 ± 0,1

L'énergie contenue dans les produits est calculée comme étant le produit entre la masse du produit et son pouvoir calorifique :

Tableau 27 : Énergie contenue dans les produits de liquéfaction

	Drêches de cassis	Drêches de brasserie
Énergie biomasse (MJ)	78,5 ± 0,4	30,9 ± 0,3
Énergie contenue dans le <i>biocrude</i> (MJ)	42 ± 8	19 ± 2
Énergie organiques dissouts (MJ)	13 ± 2	7 ± 1
Énergie contenue dans le gaz (MJ)	1,7·10 ⁻⁴	1,9·10 ⁻⁴
Efficacité énergétique	36 ± 7 %	40 ± 7 %

Le *biocrude* concentre la majorité de l'énergie en sortie du procédé. En revanche, sous ces conditions opératoires, la formation de dioxyde de carbone est favorisée contrairement à celles de dihydrogène et de méthane. Le gaz ne présente donc pas d'intérêt énergétique. L'énergie que l'on injecte en entrée sous forme de biomasse se retrouve donc soit dans les autres produits de réaction, soit sous forme de chaleur. Une quantité non négligeable de l'énergie se retrouve dans la phase aqueuse, en raison des quantités importantes produites. L'enjeu est donc ici de limiter le transfert de la matière vers la phase aqueuse et favoriser la récupération de la matière organique dans le *biocrude*, en la recyclant par exemple. Le pouvoir calorifique de la phase aqueuse étant faible comparé à celle du *biocrude*, la récupération de la matière organique pourrait impacter négativement son pouvoir calorifique final. Il serait donc intéressant d'étudier l'évolution du pouvoir calorifique du *biocrude* au cours des recyclages.

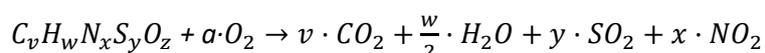
En ce qui concerne l'efficacité énergétique, celle-ci est plus faible que pour les résultats obtenus en batch (3.2.3). Ceci reste cohérent avec les résultats obtenus dans la partie 5, puisque les rendements

en *biocrude* sur le pilote continu sont plus faibles au profit de ceux en gaz et de la solubilisation de la matière organique.

Cependant, la définition de l'efficacité énergétique ne prend pas en compte l'enthalpie de la réaction de liquéfaction hydrothermale. Dans le cas d'une réaction globalement exothermique, de l'énergie peut être fournie au milieu réactionnel sous forme de chaleur. Dans ce cas, l'apport d'énergie thermique peut être limité, puisqu'une partie de la chaleur nécessaire pour chauffer la solution est fournie par la réaction, ce qui viendrait augmenter la valeur de l'efficacité. Dans le cas d'une réaction endothermique, de l'énergie supplémentaire est à apporter au milieu réactionnel afin que la réaction ait lieu, diminuant donc la valeur de l'efficacité. Peu de données sont disponibles dans la littérature sur l'enthalpie de la réaction de liquéfaction hydrothermale, en particulier sur celle des résidus agroalimentaires.

7.2. Estimation de l'enthalpie de liquéfaction par la loi de Hess

En dehors des gaz formés dont la composition, et donc l'enthalpie de formation, est connue, nous n'avons pas directement accès aux enthalpies de formation des biomasses, des *biocrudes* ou de la matière organique contenue dans les phases aqueuses. Ces enthalpies de formation peuvent se calculer à partir des enthalpies de formation des produits de combustion $\Delta H_{formation}$, ainsi que de l'enthalpie de combustion $\Delta H_{combustion}$, estimé à l'aide de la mesure du PCS, qui correspond à celle de la réaction suivante :



- $a = v + \frac{w}{4} + y + x \cdot \frac{z}{2}$
- x, w, x, y et z sont les fractions massiques respectivement du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, du soufre et de l'oxygène dans le composé

Les formules moléculaires des différents produits obtenus ayant servi aux calculs précédents sont consignées dans le tableau suivant. Elles sont définies à partir des mesures CHNS réalisées :

Tableau 28 : Formule moléculaires des produits de liquéfaction

Formule moléculaire	<i>Biocrude</i> cassis	<i>Biocrude</i> brasserie	Phase aqueuse cassis	Phase aqueuse brasserie
Batch	$C_{71,4}H_{8,3}N_{3,0}S_{0,2}O_{16,3}$	$C_{71,1}H_{6,4}N_{4,2}S_{0,3}O_{18,2}$	$C_{41,0}H_{7,2}N_{7,5}S_{0,2}O_{45,9}$	$C_{39,7}H_{7,6}N_{6,0}S_{0,2}O_{46,5}$
Continu	$C_{72,3}H_{9,0}N_{2,6}S_{0,2}O_{15,3}$	$C_{73,1}H_{7,6}N_{4,2}S_{0,3}O_{15,1}$	$C_{41,7}H_{7,4}N_{6,3}S_{0,2}O_{44,3}$	$C_{41,7}H_{6,7}N_{5,8}S_{0,3}O_{45,5}$

Les valeurs des enthalpies de formation des produits de combustion proviennent de la bibliothèque NIST [213].

Tableau 29 : Enthalpies standard de formation des produits de combustion [246]

Produits de combustion	Enthalpie standard de formation ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)
CO _{2,(g)}	-393,5
H ₂ O(l)	-285,8
SO _{2,(g)}	-296,8
NO _{2,(g)}	33,8

Les enthalpies de formation des composés *i* (drêches, *biocrude*, fraction organique de la phase aqueuse) $\Delta H_{f,i}$ sont ensuite déterminées à l'aide de la loi de Hess :

$$\Delta H_{f,i} = v \cdot \Delta H_{f,CO_2(g)}^0 + \frac{w}{2} \cdot \Delta H_{f,H_2O(l)}^0 + y \cdot \Delta H_{f,SO_2(g)}^0 + x \cdot \Delta H_{f,NO_2(g)}^0 - \Delta H_{combustion} \quad (51)$$

Elles sont consignées dans le tableau suivant :

Tableau 30 : Enthalpies de formation des drêches de cassis et des produits issus de leur liquéfaction

	$\Delta H_{f,molaire}$ (MJ·mol ⁻¹)		$\Delta H_{f,massique}$ (MJ·kg ⁻¹)	
	Continu	Batch	Continu	Batch
$\Delta H_{f,DC}$	9,2		7,4	
	Continu	Batch	Continu	Batch
$\Delta H_{f,biocrude}$	10,7	9,9	9,1	8,4
$\Delta H_{f,phase\ aqueuse}$	7,4	7,4	5,6	5,6
$\Delta H_{f,gaz}$	-0,4	-0,4	-8,8	-8,8

Tableau 31 : Enthalpies de formation des drêches de brasserie et des produits issus de leur liquéfaction

	$\Delta H_{fo,molaire}$ (MJ·mol ⁻¹)		$\Delta H_{f,masique}$ (MJ·kg ⁻¹)	
$\Delta H_{f,DB}$	7,0		5,4	
	Continu	Batch	Continu	Batch
$\Delta H_{f,biocrude}$	8,8	8,3	7,5	6,9
$\Delta H_{f,phase\ aqueuse}$	7,0	5,8	5,3	4,4
$\Delta H_{f,gaz}$	-0,4	-0,4	-8,8	-8,8

La conversion de l'enthalpie molaire à l'enthalpie massique est faite à partir de l'analyse élémentaire réalisée pour la phase aqueuse et pour le *biocrude*. Pour le gaz, la conversion est faite à partir de la composition mesurée en μ -GC (Tableau 28).

Enfin, l'enthalpie de la réaction globale se calcule à partir des enthalpies de formation ainsi que des rendements massiques, grâce à la loi de Hess décrite précédemment (1.6.3.1). Les résultats des calculs sont fournis ci-dessous :

Tableau 32 : Enthalpies globales de la liquéfaction des drêches calculées par la loi de Hess

	Drêches de cassis		Drêches de brasserie	
	Continu	Batch	Continu	Batch
$\Delta H_{r\acute{e}action}$ (MJ·kg ⁻¹)	-4,2 ± 1	-2,5 ± 0,6	-2,9 ± 0,4	-2 ± 1

NB : En raison du nombre limité d'essais exploitables, les incertitudes liées aux valeurs obtenues sur le pilote continu ont été calculées à partir des erreurs expérimentales des mesures, alors que les incertitudes déterminées sur le batch correspondent à des écarts-types calculés à partir de plusieurs essais (écarts de répétabilité).

L'enthalpie globale de la réaction de liquéfaction est négative pour les deux biomasses, ce qui indique des réactions exothermiques. Les réactions de décomposition à l'origine de dégagements de chaleur sont donc activées lors de la chauffe. Ces valeurs restent de l'ordre de grandeurs des valeurs que l'on retrouve par le calcul dans la littérature [198]. Si les résultats obtenus sur le batch et sur le continu sont très proches pour les drêches de brasserie, elles diffèrent légèrement pour les drêches de cassis, puisque (cf. partie 5), la récupération du *biocrude* était incomplète pour les essais sur les drêches de cassis. Or, le calcul de l'enthalpie est sensible au rendement, si bien qu'en collectant 100 g de *biocrude* supplémentaire lors des essais, l'enthalpie estimée augmenterait de 0,3 MJ·kg⁻¹. La quantité de chaleur dégagée lors de la liquéfaction est donc surestimée (HYDROLIQ_59).

Enfin, des réactions de déshydratation ont lieu au cours de la liquéfaction, mais elles n'ont pas été prises en compte dans ce calcul, en raison des difficultés à prédire la quantité exacte d'eau produite au cours de la réaction.

L'analyse de la composition élémentaire de la fraction organique de la phase aqueuse permet une meilleure estimation de l'enthalpie de réaction globale. Sans prise en compte de cette fraction organique, les enthalpies de réaction seraient respectivement de $-5,4$ et $-4,2 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour les essais continus, respectivement pour la liquéfaction des drêches de cassis et des drêches de brasserie. Une partie de la matière organique s'évapore lors du séchage de la phase aqueuse, ce qui tend à légèrement sous-estimer la quantité de matière organique dissoute en phase aqueuse.

Afin de s'affranchir des erreurs liées la collecte des produits et à celles inhérentes aux analyses, des méthodes expérimentales ont été développées dans cette étude afin d'estimer l'enthalpie globale de liquéfaction. Ces méthodes permettent de suivre en ligne les variations de puissance ou de température, à l'instar des méthodes de calorimétrie différentielles à balayage (1.6.3)

7.3. Estimation de l'enthalpie de liquéfaction par mesure de puissance

L'enthalpie globale de réaction a été estimée par un suivi de puissance. La méthode consiste ici à imposer une consigne de rampe de température ($15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) et de suivre l'évolution de la puissance fournie par le collier chauffant (méthode décrite précédemment 2.2.3.1). Nous observons une bonne répétabilité entre les essais pour la consigne de rampe de température :

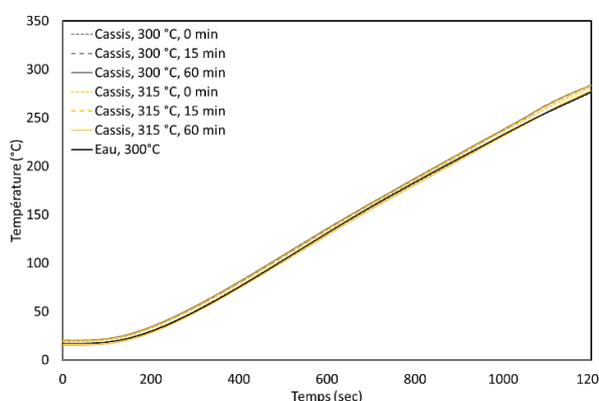


Figure 93 : Courbes de montée en température de 6 essais sur les drêches de cassis (rampe de température : $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

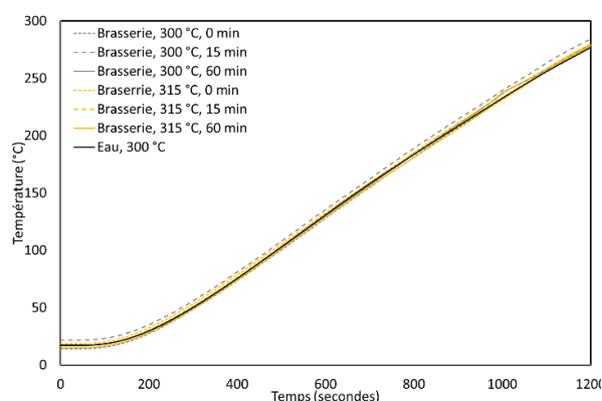


Figure 94 : Courbes de montée en température de 6 essais sur les drêches de brasserie (rampe de température : $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

Les courbes de montée en température et les courbes de suivi de puissance ont été moyennées sur une douzaine d'essais afin de comparer la puissance fournie aux solutions contenant de la biomasse,

à celle fournie pour la même masse d'eau. Ces courbes sont fournies Figure 95 et Figure 96 respectivement pour les drêches de cassis et celles de brasserie :

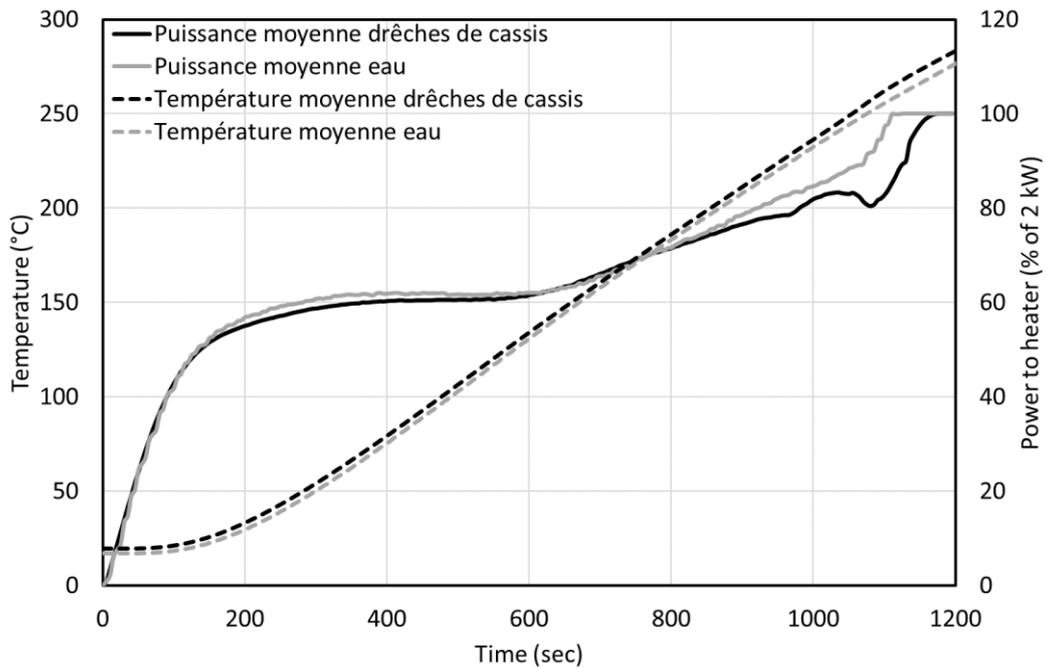


Figure 95: Suivis de température et de puissance pour les essais sur les drêches de cassis

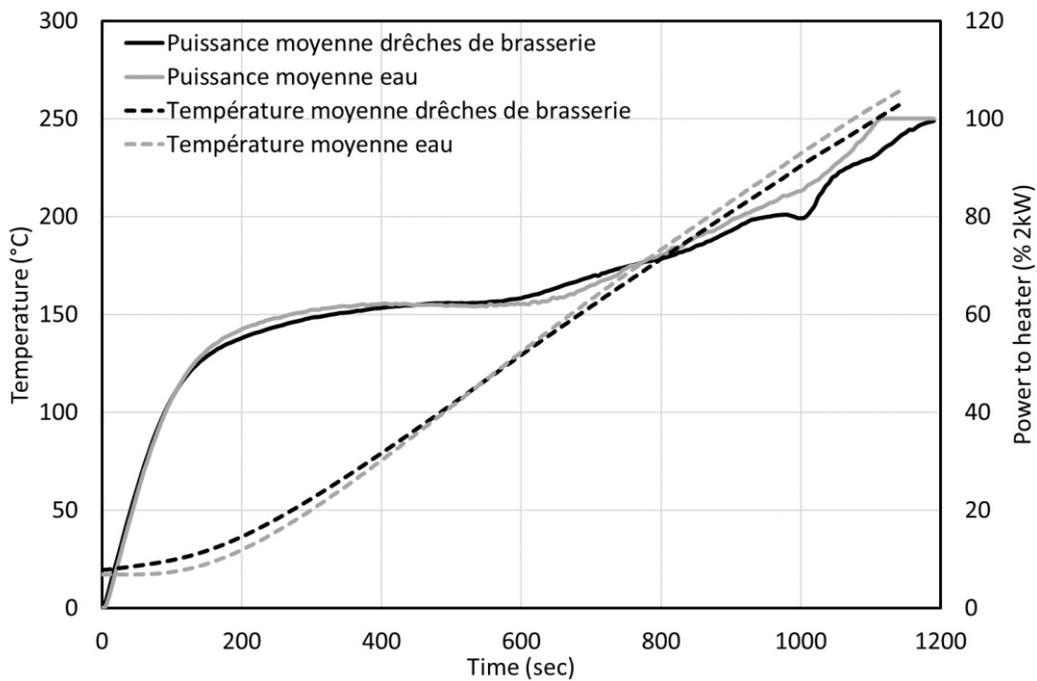


Figure 96 : Suivis de température et de puissance pour les essais sur les drêches de brasserie

La différence maximale enregistrée entre les températures est de $\pm 7^{\circ}\text{C}$. Cette différence de température, due au temps de réponse du P.I.D, est constatée sur un temps court de mesure et est

supposée négligeable dans la discussion suivante. L'influence seule de la réactivité des drêches est alors prise en compte lors des chutes de puissance observées.

On constate un dégagement de chaleur se traduisant par une baisse de la consigne de puissance pour les deux solutions de biomasse à partir de 180 °C. Ces observations sont en accord avec les températures de début de réaction observées précédemment sur les digestats, le bois et l'hémicellulose [202]. Des baisses de puissance plus significatives ont été enregistrées à 230 °C et 250 °C. La saturation du collier chauffant en puissance ne permet plus de suivre l'évolution de la puissance au-delà de 250 °C, ce qui ne nous permet pas de conclure à quelle température nous arrêtons d'observer ce dégagement de chaleur. Il est cependant présent à partir de 180 °C et se manifeste plus visiblement à 230 °C et 250 °C pour les deux solutions de biomasses, pour lesquelles on observe deux pics négatifs, correspondant à une baisse soudaine de puissance par le collier. Les manifestations exothermiques observées sont similaires à celles observées dans la littérature sur la cellulose, l'hémicellulose ou des biomasses contenant ces matériaux. On observe cependant un décalage du pic pour la cellulose, ici mesuré à 250 °C contre 280 °C observé dans l'étude menée par Ibbett et al. [203]. Les conversions en parallèle d'autres composés de la biomasse produisent des acides au cours de leur transformation ce qui acidifie le milieu et peut éventuellement favoriser la décomposition de la cellulose à plus basse température, comme cela a été montré par Kunihisa et Ogawa [247].

L'enthalpie de réaction est calculée selon la méthode avec consigne de rampe de température (méthode décrite précédemment au 2.2.3.1). La différence d'aire entre les courbes de puissance des solutions contenant les biomasses, et celle de l'eau, permet de calculer l'énergie fournie par la biomasse à la solution. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 33:

Tableau 33 : Résultats des calculs de l'enthalpie de liquéfaction (rampe de chauffe : 15 °C·min⁻¹)

Biomasse	Enthalpie de liquéfaction (MJ·kg ⁻¹)
Drêches de cassis	-1,4 MJ·kg ⁻¹ ± 0,3 MJ·kg ⁻¹
Drêches de brasserie	-0,9 MJ·kg ⁻¹ ± 0,2 MJ·kg ⁻¹

NB : Une mesure pour les drêches de cassis et une des drêches de brasserie ont été mises à l'écart en raison d'un faux contact du thermocouple.

Les enthalpies calculées sont également du même ordre de grandeur que celles renseignées par Pecchi et al. [198] estimées entre 0 et -8,69 MJ·kg⁻¹ pour différentes biomasses testées en carbonisation hydrothermale.

Cette méthode retourne des valeurs d'enthalpie de réaction supérieures à celles estimées par la loi de Hess. Ceci s'explique d'une part car l'on surestime la chaleur émise par la réaction par le calcul, comme mentionné précédemment. D'autre part, cette méthode est limitée par la puissance maximale du collier, ne permettant pas un suivi de puissance au-delà de 250 °C, des temps plus longs ou des températures supérieures seraient nécessaires. Elle permet cependant de déceler à partir de quelle température nous observons que la chaleur se dégage. Il semble ainsi que si l'on chauffe les deux biomasses jusqu'à 270 °C, nous puissions observer deux pics exothermiques imputables à la présence de cellulose et d'hémicellulose.

Si l'origine de ces dégagements de chaleur peut être imputée à la présence de cellulose ou d'hémicellulose, les mécanismes réactionnels à l'origine de ce dégagement restent encore inconnus. Nous avons observé l'apparition de composés furaniques en phase aqueuse entre 200 et 250 °C, puis leur disparition entre 250 et 300 °C. Ces composés proviennent de la déshydratation des sucres libérés après hydrolyse [248].

Des analyses de la composition élémentaire des *biocrudes* ont été réalisées sur des produits obtenus à 0 minute de temps de palier, afin d'observer leur évolution au cours de la montée en température (Figure 97 et Figure 98) :

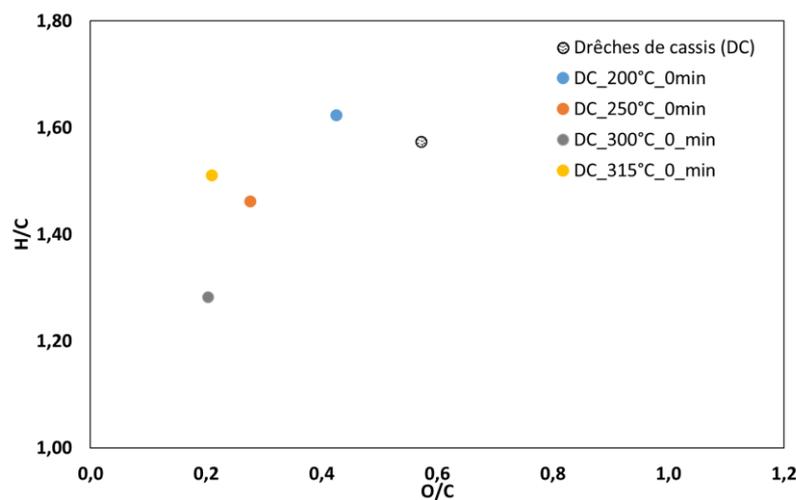


Figure 97 : Diagramme de Van Krevelen de l'analyse élémentaire des drêches de cassis et des biocrudes en fonction de la température (temps = 0 min)

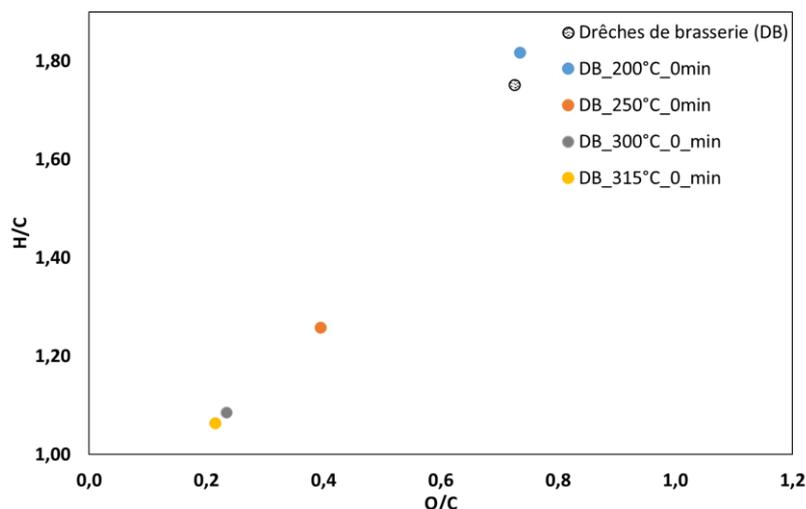


Figure 98 : Diagramme de Van Krevelen de l'analyse élémentaire des drêches de brasserie et des biocrudes en fonction de la température (temps = 0min)

Nous observons dans les deux cas des baisses des ratios O/C et H/C correspondant à des réactions de déshydratation, entre 250 et 300 °C, et entre 250 et 300 °C pour les deux types de biomasse.

La baisse de O/C du *biocrude* semble plus marquée pour les drêches de brasserie que pour les drêches de cassis à partir de 250 °C, en raison de la concentration plus importante en hémicellulose et sucres, ce qui permet une conversion plus importante de la biomasse sous des conditions plus douces.

En parallèle, les chromatogrammes GC-MS des phases aqueuses indiquent des maxima de concentration en composés furaniques sous 250 °C et 0 minute issus de la dégradation des sucres grâce à des réactions de déshydratation [8]. Ces observations laissent penser que la transformation des sucres, et particulièrement les réactions de déshydratation, produisent de la chaleur. En prenant les exemples simples de déshydratation du xylose pouvant provenir des hémicelluloses, et celle du glucose provenant de la cellulose, déjà utilisés dans la modélisation de la biomasse [8], nous pouvons estimer leurs enthalpies de déshydratation en furfural et 5-hydroxy-méthylfurfural (5-HMF):

Tableau 34 : Calcul de l'enthalpie de déshydratation du glucose en 5-HMF

$C_6H_{12}O_6$	\rightarrow	$3 \cdot H_2O$	+	$C_6H_6O_3$
ΔH_f^l (kJ·mol ⁻¹) = -1 273,1 [249]		ΔH_f^l (kJ·mol ⁻¹) = -285,8		ΔH_f^l (kJ·mol ⁻¹) = -457,2 [250]
$\Delta H_{déshydratation}$ (MJ·kg ⁻¹) = -0,23 MJ·kg ⁻¹				

Tableau 35 : Calcul de l'enthalpie de déshydratation du xylose en furfural

$C_5H_{10}O_5$	\rightarrow	$3 \cdot H_2O$	+	$C_5H_4O_2$
----------------	---------------	----------------	---	-------------

ΔH_f^l (kJ·mol ⁻¹)= -1 054,5 [251]	ΔH_f^l (kJ·mol ⁻¹) = -285,8	ΔH_f^l (kJ·mol ⁻¹) = -200,2 [252]
$\Delta H_{déshydratation}$ (MJ·kg ⁻¹) = -0,02 MJ·kg ⁻¹		

Ces calculs permettent d'estimer l'enthalpie de réaction de la déshydratation des monosaccharides, cependant ces valeurs sont encore loin de celles calculées pour la transformation des drêches. La déshydratation seule des monomères ne peut expliquer ces dégagements de chaleur, mais peuvent y contribuer. Des études complémentaires sur la réactivité de différents polysaccharides peuvent être intéressantes afin d'estimer le potentiel exothermique de chaque biomasse en liquéfaction.

7.4. Estimation de l'enthalpie de liquéfaction à puissance constante

La partie suivante présente les résultats obtenus avec la seconde méthode expérimentale développée dans la section 2.5. Pour rappel, une puissance maximale de 2 kW est imposée au mélange ou à l'eau pendant 800 secondes, puis une puissance de 400W est maintenue. La différence de température ΔT entre la température finale atteinte par la solution avec celle atteinte par la référence, permet de calculer l'énergie qui aura été nécessaire pour chauffer le réacteur ainsi que la solution de ce ΔT . La Figure 99 représente les suivis en température des drêches de cassis, moyennés sur deux mesures, comparés à la montée en température de l'équivalent en masse d'eau.

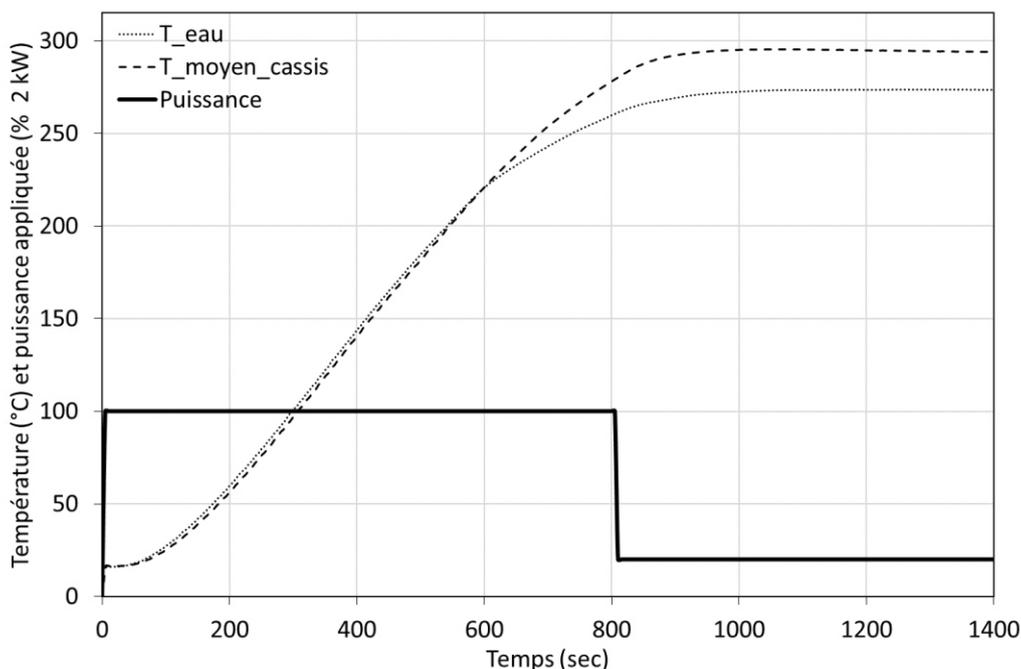


Figure 99 : Courbes de température pour les drêches de cassis et l'eau sous puissance constante

Un décrochage de la courbe de cassis s'observe à 220 °C et un décalage de température sur le palier final est observé. Sous une même puissance, la solution de biomasse atteint une température finale plus élevée. La même tendance est observée pour les drêches de brasserie. La différence de capacité thermique entre la solution de biomasse et l'eau est prise dans le calcul de l'enthalpie finale de réaction. Ainsi, les résultats présentés Tableau 36 pour les deux types de drêches ne considèrent que la chaleur dégagée responsable de la différence de température observée avec l'eau :

Tableau 36 : Résultats des calculs des enthalpies de liquéfaction à puissance constante

Ressource	Enthalpie de réaction (MJ·kg ⁻¹)	Écart type (MJ·kg ⁻¹)
Drêches de cassis	- 1,2	0,7
Drêches de brasserie	-1,9	0,4

La valeur obtenue pour les drêches de cassis reste proche de la valeur obtenue par la précédente méthode. Cependant on constate une chaleur de réaction plus importante pour les drêches de brasserie, la saturation du collier chauffant n'a donc pas permis d'enregistrer précédemment la totalité de la chaleur dégagée. Le réacteur n'est pas calorifugé et reste dépendant des conditions extérieures dont la température de la pièce. La marge d'erreur reste donc importante.

Des essais ont également été réalisés sur le glucose, la cellulose cristalline, la lignine alkali ainsi que sur de l'acide glutamique. Les courbes de température pour la cellulose et le glucose sont présentées Figure 100.

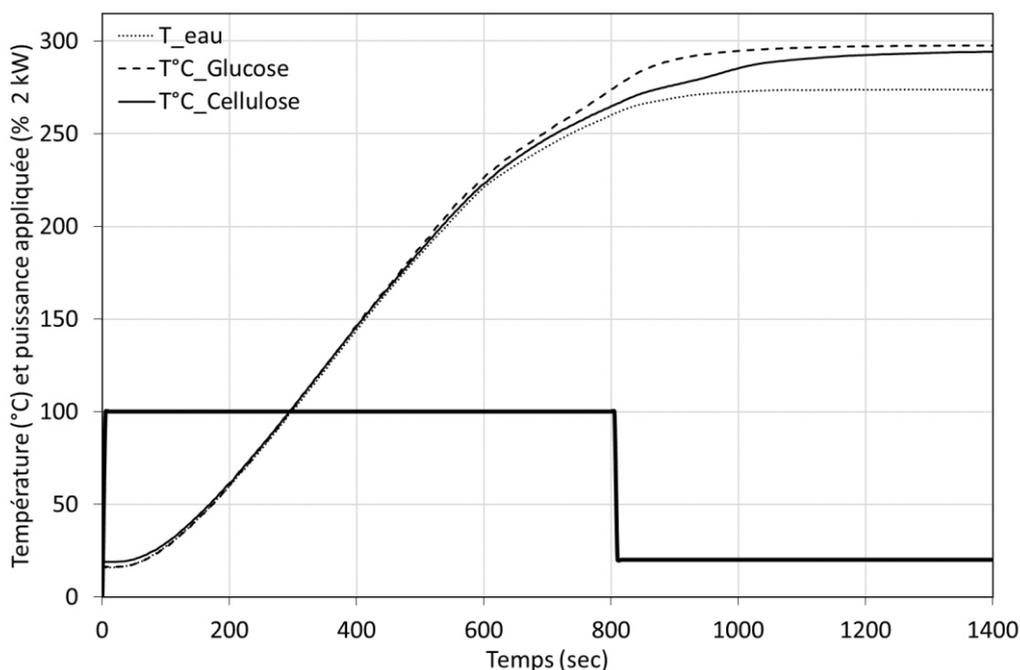


Figure 100 : Courbes de température de la cellulose, du glucose et de l'eau sous puissance constante

Les résultats des calculs pour les molécules modèles sont renseignés dans le Tableau 37 :

Tableau 37 : Enthalpies de réaction calculées à partir de mesures de température sous puissance constante

Ressource	Chaleur de réaction (MJ·kg ⁻¹)	Écart type (MJ·kg ⁻¹)
Lignine alkali	0,2	0,1
Cellulose	-1,1	0,1
Glucose	-1,3	0,1
Acide glutamique	0,4	0,2

Aucun dégagement de chaleur n'est observé pour la lignine et l'acide glutamique, révélant même un comportement légèrement endothermique. Les essais sur les molécules modèles permettent de mettre en évidence que les enthalpies du glucose et la cellulose sont proches. Le retard observé entre la courbe de glucose et la courbe de cellulose confirme l'hypothèse que le dégagement thermique est effectif lorsque les sucres libérés réagissent. Le caractère exothermique de glucose et de la cellulose indique une nouvelle fois leur rôle dans le comportement exothermique des drêches lors de la liquéfaction.

7.5. Estimation de l'enthalpie en réacteur continu

Les essais réalisés en essais batch permettent d'établir une base de comparaison avec ceux réalisés sur le pilote continu. Une différence notable reste que la biomasse est chauffée très rapidement dans le pilote continu, puisque celui-ci est chauffé en amont de l'injection. Afin de vérifier le caractère exothermique de la réaction, des essais à puissance constante ont été menés sur le pilote continu. Le pilote est chauffé en eau sous puissance constante de façon à obtenir une température stable de 290 °C. Lorsque le réacteur est à température, le mélange contenant de la biomasse est injecté dans le pilote. Les courbes de température mesurées par les thermocouples TC1 et TC2 (respectivement premier et deuxième thermocouple après l'entrée du réacteur) sont fournies Figure 101 et Figure 102 pour les drêches de cassis et les drêches de brasserie :

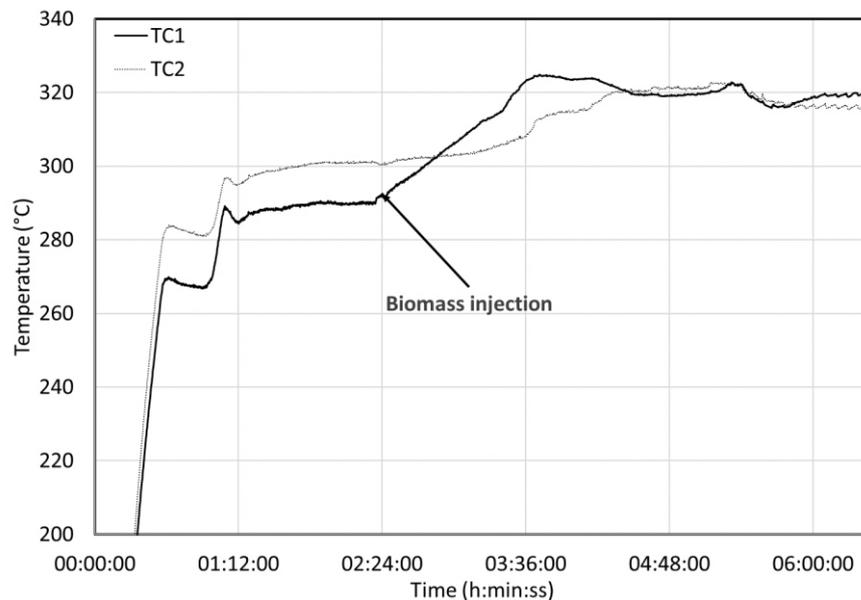


Figure 101 : Enregistrements de la température (HYDROLIQ_59)

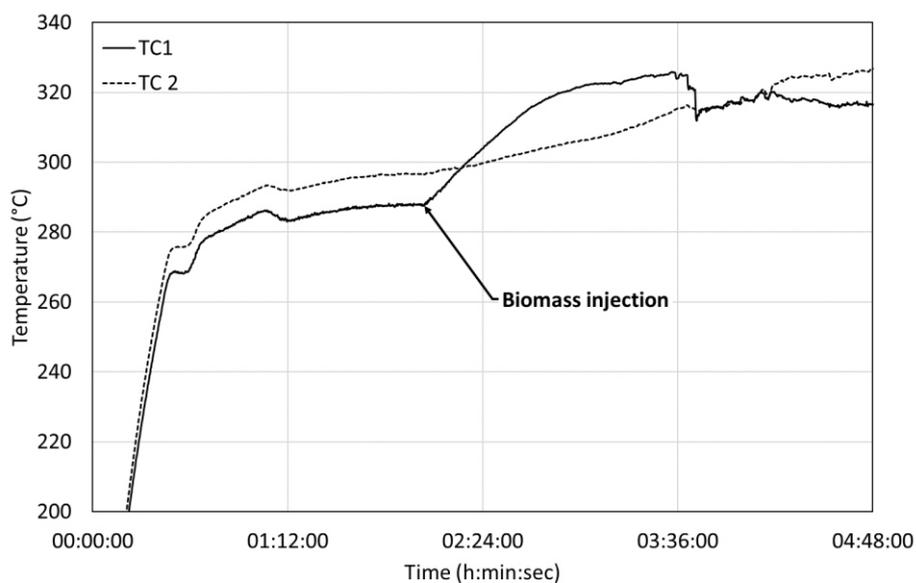


Figure 102 : Enregistrements de la température (HYDROLIQ_60)

Au début de l'injection de la solution de biomasse, on observe directement une augmentation de la température par le TC1 (Figure 102, Figure 104). Après stabilisation, les températures augmentent de 29,8 °C et 28,4 °C après injection des solutions de cassis et brasserie. Si la montée en température est immédiatement perçue par le premier thermocouple, on observe cependant un décalage avec le second, et quelques minutes sont nécessaires avec d'observer cette montée en température sur les thermocouples en aval du premier. Un temps est nécessaire avant que la chaleur ne se propage et que l'augmentation de la température soit perçue par les thermocouples suivants, en raison de la convection du fluide et de la thermique du réacteur. Les résultats sont présentés dans le Tableau 38 :

Tableau 38 : Enthalpies de réaction estimées sur HYDROLIQ

Biomasse	Enthalpies de réaction (MJ·kg ⁻¹)
Drêches de cassis	-1,98
Drêches de brasserie	-1,97

Le caractère exothermique est bien validé à l'échelle du pilote continu de laboratoire. Les valeurs sont proches de celles observées pour le réacteur batch. Le pilote étant déjà chaud, cela limite les pertes thermiques lors de la montée en température de la biomasse, que l'on peut retrouver sur le pilote batch par exemple.

Nous avons ainsi expérimentalement montré la possibilité d'économies d'énergie à plus large échelle. Des essais très longue durée à puissance constante seraient intéressants afin de voir si la valeur indiquée par le premier thermocouple se propage dans tout le réacteur.

7.6. Conclusion de l'étude sur l'enthalpie de réaction

Des travaux sur l'estimation de l'enthalpie de liquéfaction sur des résidus d'industries agroalimentaires n'ont jamais été réalisés auparavant de façon aussi exhaustive. Une bonne reproductibilité est obtenue pour chaque méthode utilisée. Nous observons également que les résultats obtenus sur le pilote continu sont proches de ceux estimés par la même méthode sur le pilote batch (puissance constante), ainsi que par la méthode avec la loi de Hess pour les résultats sur le batch. Ces résultats sont donc validés à l'échelle pilote du laboratoire.

Il apparaît que la liquéfaction de ces résidus est globalement exothermique, et présente deux températures sous lesquelles de la chaleur est dégagée, autour de 230 °C et 250 °C. Les différentes approches utilisées permettent de donner un intervalle pour l'enthalpie de réaction, estimé entre -4,2 et -1,2 MJ·kg⁻¹ pour les drêches de cassis et entre -2,9 et -0,9 MJ·kg⁻¹ pour les drêches de brasserie. Le développement de ces méthodes permettrait d'estimer plus facilement et avec plus d'efficacité les chaleurs de réaction pour des milieux complexes voir des matrices réelles. Les deux biomasses considérées présentaient des taux importants de cellulose, d'hémicellulose et de sucres. Si les sucres sont susceptibles d'être à l'origine de la chaleur dégagée, des essais complémentaires sur des fractions de biomasses extraites et isolées permettraient de comprendre leur rôle individuel dans ces dégagements de chaleur et d'investiguer le mécanisme réactionnel sous-jacent. D'autres essais sur des résidus, à la composition plus variée, et moins riche en cellulose, hémicellulose et sucres peuvent être intéressants à titre de comparaison.

Il est intéressant de considérer qu'une partie de l'énergie dégagée lors de la chauffe permette sous puissance constante, d'augmenter significativement la température du mélange dans le réacteur et ainsi permettre de réaliser des économies d'énergie, en imposant une consigne de puissance moindre en amont de réacteur, et ainsi gagner en efficacité énergétique.

8. Simulation du procédé et étude technico-économique

L'objectif de ce chapitre est d'estimer le potentiel économique de la liquéfaction hydrothermale pour la production de *biocrude* (mélange de *biochar* et de *biohuile*) à partir de résidus d'industries agroalimentaires, pour envoi en raffinerie. Le prix minimum de vente (*Minimum Fuel Selling Price*, MFSP) du *biocrude* est comparé à celui du pétrole brut avant raffinage. Les résultats expérimentaux, et le modèle cinétique développé précédemment ont servi de base à la simulation du procédé sous le logiciel PROSIMPLUS®. Les résultats de cette simulation servent ici au dimensionnement et à l'estimation économique d'une installation d'une capacité de traitement de quelques centaines de $\text{kg}\cdot\text{hr}^{-1}$ selon le taux d'humidité de la biomasse. Le débit total dans le réacteur pour le cas de base est fixé à $1\,000\text{ kg}\cdot\text{hr}^{-1}$, avec une concentration en matière sèche fixée à 10 %. L'unité globale converti donc $100\text{ kg}\cdot\text{hr}^{-1}$ de matière sèche de biomasse. Les estimations des équipements ainsi que le prix minimal de vente du *biocrude* sont rapportés et discutés à l'aide d'une analyse de sensibilité.

8.1.Choix des composés et du modèle thermodynamique

La structure complexe des molécules composant la biomasse constitue un premier obstacle à la modélisation. En effet, la bibliothèque fournie par PROSIMPLUS® ne dispose pas de macromolécules « modèles » pouvant représenter la lignine, cellulose ou l'hémicellulose, les lipides et les protéines, dont les compositions moléculaires ainsi que les propriétés thermodynamiques sont connues.

Afin de pouvoir intégrer le modèle cinétique, il est important de définir la biomasse comme un mélange de lignine, protéines, cellulose/hémicellulose, sucres et lipides. Si le sucre peut être modélisé grâce à la bibliothèque PROSIMPLUS®, les autres composés modèles ont été définis à partir de composés existants dont on a changé la masse moléculaire, ainsi que l'enthalpie de formation afin de calculer leur PCS. Le choix des composés modèles est fourni ci-dessous (Tableau 39) :

Tableau 39 : Choix des constituants modèles de la biomasse sous PROSIMPLUS®

Constituants de la biomasse	Pouvoir calorifique (modèle) ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Pouvoir calorifique (littérature) ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Composé modèle	(ΔH_f^0) ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)
-----------------------------	---	--	----------------	--

Lignine	23,4	22,2-28,5 [253], 26,63 [254]	Guaiacol	-170,5
Cellulose	17,1	15,76 – 17,26 [255], 17,5 [254]	Dextrose	-180
Sucres	15,7	15,6 [256]	Sucrose	-240
Protéines	23,8	22,3-24,5 [257]	Glycine	103,7
Lipides	38,6	38,9-39,7 [258],38,4- 40,6 [259]	Acide eicosanoïque	-150,6

Dans l'outil de simulation, les compositions organiques des drêches ont été définies comme la somme des flux massiques des constituants modèles ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$) :

Tableau 40 : Compositions organiques modélisées des drêches

Drêches	Guaiacol ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	Dextrose ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	Sucrose ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	Glycine ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	Acide eicosanoïque ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)
Cassis	16,5	31,1	9,6	18,4	20,7
Brasserie	3,3	41,6	26,0	19,9	6,2

Le pouvoir calorifique des biomasses d'étude a été calculé à partir des résultats obtenus sur les constituants (Tableau 41) :

Tableau 41 : Calculs du pouvoir calorifique des biomasses à partir des composés modèles

	Pouvoir calorifique calculé (modèle)	Pouvoir calorifique mesuré
Drêches de cassis	24,2	23,7
Drêches de brasserie	19,9	19,8

Les valeurs modèles ainsi que les valeurs des pouvoirs calorifiques des biomasses sont proches, ce qui valide les choix de composés modèles pour la biomasse, du point de vue du pouvoir calorifique.

Le modèle de prédiction thermodynamique de Lee-Kesler (LK) a été retenu pour cette simulation. Ce modèle est une extension de l'équation Benedict Webb Rubin, permettant à partir d'une base de données empiriques de décrire les équilibres liquide-vapeur pour les hydrocarbures légers, l'eau et le dioxyde de carbone [260]. Il fonctionne notamment pour les composés peu ou non polaires. Ce modèle

décrit et modélise correctement l'état de l'eau sous température et sous pression, ainsi que la séparation du gaz avec le mélange eau-*biocrude*.

8.2. Présentation du cas de base

Un script Matlab® a ensuite été rédigé et intégré à l'aide d'un module CAPE-OPEN développé par Amsterchem [261] afin d'intégrer le modèle cinétique. Le script est fourni en ANNEXE 5. Des composés modèles ont été retenus afin de modéliser chaque famille de composés, à partir de la base de données de PROSIMPLUS® :

Tableau 42 : Composés modèles des familles

Famille de composés dans le modèle cinétique	Composé modèle
Composés organiques 1	Furfural
Composés organiques 2	3 méthyl-2-cyclopentanone
Composés de Maillard	2-Pyrrolidone
Acides Gras	Acide linoléique
Acide aminés	Acide glutamique
Composés azotés	Pyridine
Amides	Hexanamide
<i>Biochars primaire et secondaire</i>	Acide pimarique
Produits de décomposition de la lignine	Phénol

En entrée du module, on retrouve les flux massiques des différents constituants modèles de la biomasse, ainsi que certains composés présents en phase aqueuse, dans le cas d'un recyclage. En sortie

du module, on retrouve des flux massiques des différentes familles de composés obtenues après transformation, en fonction de la température et du temps de réaction :

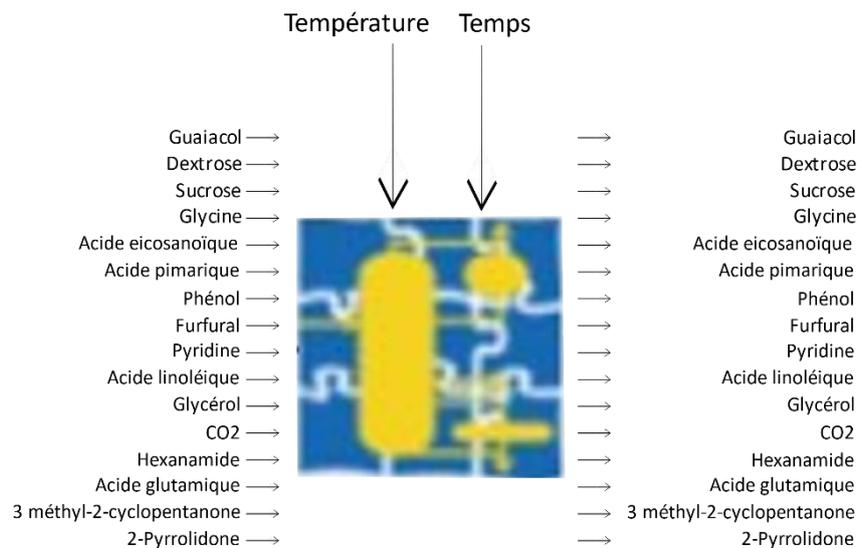


Figure 103 : Entrées et sortie du module CAPE OPEN

En sortie du module, l'effluent est refroidi à l'aide d'un réseau d'échangeurs de chaleur, jusqu'à 30 °C avant que le gaz ne soit rejeté et que la phase aqueuse et le *biocrude* ne soient séparés à l'aide d'un module de séparateur de constituants. Les coefficients de partage utilisés sont ceux retournés précédemment par le modèle cinétique (x_i), pour les différents constituants susceptibles de se retrouver à la fois en phase aqueuse et dans le *biocrude*. Des échangeurs permettent de récupérer la chaleur des effluents du réacteur, afin de chauffer la solution de biomasse en amont du réacteur, et de préchauffer le mélange en amont des pompes ($T < T_{\text{ébullition}}$). Un appoint en énergie peut être envisagé en amont du réacteur afin d'atteindre la température voulue, à l'aide d'une chaudière à biomasse (bois de chauffage). La phase aqueuse a également été recyclée afin de limiter l'apport d'eau propre dans le procédé (Figure 104). Dans le cadre de la simulation, près de 90 % de la phase aqueuse a été recyclée pour le mélange avec les drêches de cassis, et 70% pour celui avec les drêches de brasserie, initialement plus riches en eau. Un module des contraintes permet de réguler l'appoint

d'eau en fonction du taux initial d'humidité dans la biomasse et de la quantité de phase aqueuse recyclée.

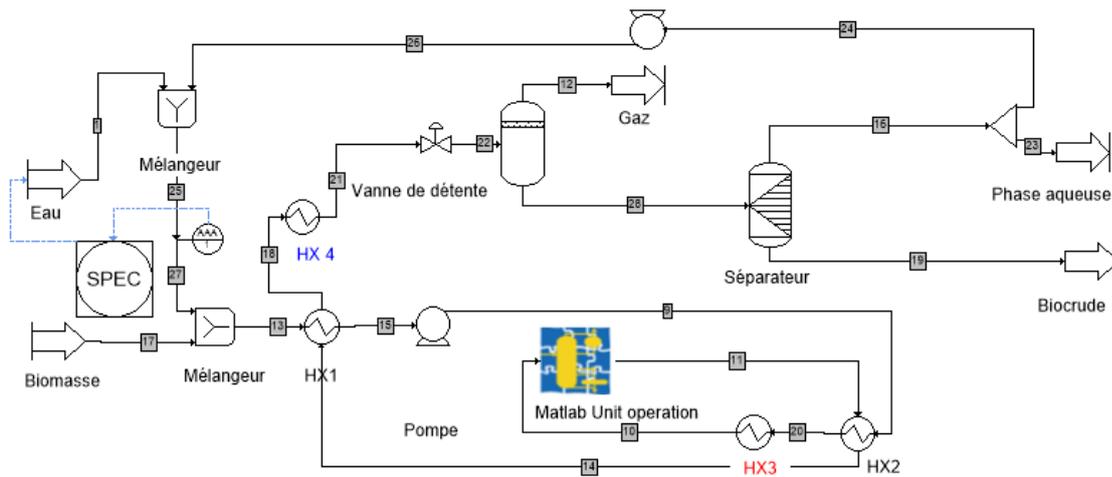


Figure 104: Simulation du procédé de liquéfaction hydrothermale sous PROSIMPLUS®

8.2.1. Bilans massiques

Les rendements massiques retournés par la simulation pour les deux biomasses avec et sans recyclage de la phase aqueuse sont présentés ci-dessous :

Tableau 43 : Résultats expérimentaux et résultats de la simulation (drêches de cassis, 15 minutes, 300 °C)

Rendements massiques (%)	Résultats expérimentaux	Simulation	Simulation avec recyclage de la phase aqueuse
Gaz	13 ± 2 %	11,8	15,3
Biohuile	33 ± 2 %	28,1	39,9
Biochar	24 ± 1 %	24,6	28,2

Tableau 44 : Résultats expérimentaux et résultats de la simulation (drêches de brasserie, 15 minutes, 315 °C)

Rendements massiques (%)	Résultats expérimentaux	Simulation	Simulation avec recyclage de la phase aqueuse
Gaz	15 ± 2 %	17,1	21,2
Biohuile	24 ± 8 %	11,0	14,7
Biochar	23 ± 6 %	36,4	40,6

Le modèle de prédiction semble adéquat pour prédire les rendements des produits de la liquéfaction des drêches de cassis, cependant, il semble surestimer la production de *biochar* et sous-estimer la production de *biohuile* pour les drêches de brasserie. Déjà visible précédemment, la transformation de la cellulose dépend peu de la température. Les taux de *biochar* élevés et les faibles rendements en *biohuile* peuvent être dus à une sous-estimation de la conversion de la cellulose. Cette différence est moins prononcée pour les drêches de cassis, dont une part importante de la *biohuile* provient des lipides initiaux. Le rendement en phase aqueuse, correspondant à la fraction organique s'étant solubilisée, est estimé par différence de façon à retrouver en sortie la même masse qu'en entrée.

En recyclant la phase aqueuse nous réintégrons une partie de la matière organique dans le circuit. En repassant dans le réacteur, ces composés organiques réagissent conduisant à une augmentation des rendements de la *biohuile*, du *biochar* et du gaz, et donc une diminution de celui en phase aqueuse.

8.2.2. Estimation du coût des utilités

L'installation a été dimensionnée pour qu'en amont du réacteur, la température de la solution soit inférieure de 10 °C à la température de réaction, afin de tenir compte des dégagements de chaleur des biomasses riches en carbohydrates (cf. partie 7). En sortie de réacteur, une partie de la chaleur des effluents permet de chauffer la solution de biomasse en entrée de réacteur. Cette solution est de nouveau refroidie en dessous de la température d'ébullition de l'eau, afin de réaliser la séparation liquide-vapeur, par l'intermédiaire d'un échangeur permettant également de préchauffer la solution entrante en amont de la pompe entre 70 °C et 80 °C (température inférieure à la température d'ébullition de l'eau afin d'éviter la cavitation lors du pompage).

En considérant une efficacité des échangeurs tubulaires de 0,8 [1], un appoint d'énergie en amont du réacteur est nécessaire et peut être assuré à l'aide d'une chaudière à biomasse, alimentée en bois de chauffage (représenté sur la Figure 104 par HX3).

Un puit de chaleur est également nécessaire afin de refroidir les effluents avant la séparation des phases, mais également contrôler la température à laquelle la phase aqueuse est réinjectée dans le circuit.

Les demandes en énergie pour l'appoint en température pour les deux biomasses sont fournies Tableau 45. Enfin l'alimentation des pompes en électricité constitue la dernière dépense énergétique.

Tableau 45 : Estimation des utilités pour le procédé

	CASSIS	BRASSERIE
Chauffage (kWh)	72,6	78,1
Refroidissement (kWh)	91,8	97,4
Pompes (kWh)	10,9	10,9

8.3. Estimation du coût des équipements

L'estimation du coût de base de chaque équipement du procédé se fait à partir d'un facteur dimensionnement S propre à chacun (surface, puissance, volume, masse, ...) à l'aide de la formule suivante :

$$\log_{10}(C_p^0) = L_1 + L_2 \log_{10}(S) + L_3(\log_{10}(S))^2 \quad (52)$$

- C_p^0 : Coût d'un équipement de base en acier sous pression atmosphérique (\$)
- L_1, L_2 et L_3 : Coefficients rapportés par Turton et al. [1] à partir des données de différents équipements datant de 2001.

Le prix des équipements est actualisé à l'aide du CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*) :

$$C_{p,2019}^0 = \frac{CEPCI_{2019}}{CEPCI_{2001}} C_{p,2001}^0 \quad (53)$$

Avec $CEPCI_{2019} = 607,5$ [262]

Les données de ces équipements sont fournies pour des équipements en acier et sous pression atmosphérique, des facteurs correctifs liés au matériau f_M et à la pression d'utilisation f_p sont appliqués :

$$C_p = C_p^0 f_M f_p \quad (54)$$

- C_p : Coût de l'équipement en prenant en compte le matériau utilisé et la pression de travail (\$)

Enfin, le coût total des équipements comprenant les frais liés à l'installation sur site C_{BM} (*Bare module cost*) est calculé à partir de l'équation suivante :

$$C_{BM} = C_p^0 \cdot [B_1 + B_2 f_M f_p] \quad (55)$$

Les coefficients B_1 et B_2 sont propres à chaque équipement [1].

En raison de la nature acide et parfois corrosive des produits, (en particulier de la phase aqueuse) l'acier inoxydable est retenu ici pour tous les matériaux, plutôt que l'acier, et représente un bon compromis entre tenue et coût.

Enfin, les valeurs étant estimées en dollars, la conversion en euros est également prise en compte (1 \$ = 0,83 €)

8.3.1. Coût des échangeurs de chaleur

Les principaux échangeurs de chaleurs HX1 et HX2 sont utilisés afin de récupérer la chaleur des effluents. Le premier échangeur HX1 est contraint par la température de sortie, puisque la solution doit être préchauffée en évitant l'ébullition. La température maximale de sortie est donc fixée entre 70 et 80 °C. Le second échangeur HX2 a pour objectif de préchauffer la biomasse en amont du réacteur, en visant une température 10 °C à la température de réaction.

Une chaudière à biomasse (en amont du réacteur) et des tours de refroidissement avant séparation du gaz peuvent être utilisés afin de garantir une flexibilité en température. Les surfaces des échangeurs ainsi que leur coût sont fournis ci-dessous (Tableau 46) :

Tableau 46 : Valeurs des échangeurs de chaleurs

	Surface (m ²)	Coût des équipements (C_p) (€)	Coût des équipements installés (C_{BM}) (€)
HX1	10	79 265	163 510
HX2	62	104 580	215 800
HX3	10	12 948	28 303
HX4	1	7 736	16 766

8.3.2. Coût du réacteur

Le volume du réacteur est son paramètre dimensionnant. En connaissant la capacité de l'installation, ainsi que le temps de séjour favorable à la production maximale de *biohuile* (dans le *biocrude*), on peut déduire son volume. Pour le cas de base, le volume du réacteur est de 300 L (correspondant à temps de séjour de 18 minutes environ). Afin d'éviter les problèmes liés à la sédimentation de la matière, on choisira de préférence un réacteur vertical, avec injection en haut. De plus, les dimensions ne permettent pas à cette échelle d'atteindre un régime turbulent sans agitation,

on considèrera donc un réacteur agité. Le prix de base est estimé à l'aide du volume du réacteur, puis multiplié par f_p et f_m permettant d'ajuster le prix du réacteur en prenant en compte la pression d'utilisation et le choix du matériau. L'épaisseur minimale Ep du réacteur pour assurer la tenue en pression se calcule comme suit :

$$Ep = \frac{PD}{2SE - 1,2P} + CA \quad (56)$$

- P : pression relative choisie dans l'enceinte du réacteur (barg)
- D : diamètre du réacteur (m)
- S : stress maximum du matériau du réacteur (Pa)
- E : facteur de soudage (on prend ici 0,9)
- CA ou *corrosion allowance* : décrit l'épaisseur minimum à ajouter afin de prendre en compte l'impact de la corrosion sur l'usure du réacteur, et est prise ici à 6 mm

Le stress maximum de l'acier inoxydable 316 est pris ici à 1 388 bars [263]. On dimensionne le réacteur pour une pression de travail de 200 bars. Enfin, en prenant une longueur de réacteur de 1 mètre, le diamètre est pris ici à 60 cm. L'épaisseur du réacteur est ici calculée de 60 mm ($f_p=10$). Afin de tenir compte de la pression et du choix du matériau dans le calcul, le coût d'installation est estimé de la même façon que pour un tube vertical sous pression.

Les valeurs du réacteur sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 47 : Coûts du réacteur de liquéfaction

Coût du réacteur (C_p) (€)	215 800
Coût du réacteur installé (C_{BM}) (€)	402 550

8.3.3. Coût des pompes

Le coût des pompes est estimé à partir de la puissance nécessaire pour assurer le débit et la mise sous pression (Tableau 48). La difficulté technique reste principalement d'obtenir des pressions supérieures à la pression critique d'évaporation de l'eau (pour la température d'étude) aux débits voulus. En raison des produits visqueux et encrassant des procédé hydrothermaux, la résilience des pompes est aussi un critère crucial. Le prix des pompes est probablement sous-estimé (Tableau 48), et la recherche de fournisseurs reste nécessaire en amont de l'industrialisation du procédé. Berglin et al. [96] ont identifié plusieurs acteurs susceptibles de développer des pompes permettant la gestion de

flux avec des particules solides en suspension (15 % de matière sèche) et la pressurisation du milieu. Certaines de ces pompes ont pu être estimées entre 100 000 et 600 000 \$. Les pompes volumétriques sont identifiées ici comme candidates idéales en raison de leur résilience face à des produits visqueux, capables de recouvrir une importante gamme de débits et de pressuriser le milieu en une seule étape :

Tableau 48 : Coûts des pompes

Choix de la pompe	Coût de la pompe (€)
Volumétrique	57 685
Volumétrique	21 912

8.3.4. Coût du séparateur liquide-vapeur

La dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau n'est pas limité par la cinétique [191], [264], mais l'équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur dépend bien des conditions thermodynamiques choisies. Sous pression atmosphérique on favorise son passage en phase gazeuse, et l'équilibre de dégazage est atteint rapidement [191]. Le séparateur diphasique liquide-vapeur peut être modélisé à l'aide d'un tube horizontal, dans lequel le fluide séjournerait 15 minutes [1]. Le diamètre du tube doit être dimensionné à minima pour permettre aux gouttes liquides de tomber et une séparation efficace. Enfin, ce séparateur peut également être utilisé comme zone de décantation entre la phase aqueuse et le *biocrude*.

La formule suivante permet de calculer la surface minimum d'échange A_z du séparateur afin de garantir une bonne séparation liquide-gaz.

$$A_z = \frac{D_{min}^2}{8} [2 \cdot \pi - \theta - \sin(\theta)] \quad (57)$$

- D_{min} : Diamètre minimum nécessaire à la séparation du gaz et des gouttelettes (m)
- θ est ici pris à π radians
- A_z : Surface minimum d'échange (m^2). Elle est calculée à l'aide de la formule suivante faisant intervenir la vitesse du gaz $u_{G,max}$ et son flux volumique \dot{v}_G :

$$u_{G,max} = \frac{\dot{v}_G}{A_z} \quad (58)$$

- $u_{G,max}$: Vitesse maximale du gaz ($m \cdot s^{-1}$)
- \dot{v}_G : Flux volumique de gaz ($m^3 \cdot s^{-1}$)

Enfin la formule permettant de calculer la vitesse maximum du gaz est définie ci-dessous :

$$u_{Gmax} = k_{SB} \cdot \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_L}} \quad (59)$$

- ρ_L : Masse volumique du liquide (eau) ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
- ρ_g : Masse volumique du gaz (air) ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)

Dans le cas d'un séparateur horizontal, k_{SB} est pris à $0,08 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ [265]. Le rayon minimum retourné par le calcul est de 6 cm, pour un flux de $1\,000 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$. En choisissant une cuve de diamètre 0,6 m et de longueur 1,7 m on satisfait les critères nécessaires pour la séparation des différentes phases.

Tableau 49 : Coût du séparateur liquide-vapeur

Coût du séparateur liquide-liquide-vapeur (C_{BM}) (€)	18 592
--	--------

8.3.5. Estimation du CAPEX

L'installation est dimensionnée comme extension d'une installation déjà existante. L'utilisation d'équipements résistants à la pression et à la corrosion induisent des coûts plus élevés, passant d'environ 470 000 € à 925 000€. Des frais de contingences sont ajoutés, afin de rendre compte des éventuels écarts liés à l'estimation.

Tableau 50 : Total du coût des équipements (CAPEX)

Équipements	Coûts (€)
Échangeurs de chaleur	
HX1	163 510
HX2	215 800
HX3	28 303
HX4	16 766
Pompes	
P1	57 685
P2	21 912

Réacteur	402 550
Séparateur liquide-vapeur	18 592
Coût total des équipements installés	925 118
Coût d'Installation final (CAPEX)	1 086 965

8.4. Evaluation technico-économique

8.4.1. Présentation de la méthode

8.4.1.1. Calcul des flux de trésorerie

Différentes étapes jalonnent la vie d'une installation, la construction, le démarrage, la production et la fin de vie. Le diagramme des flux de trésorerie cumulés (*Cumulative Cash Flow Diagram*) est un outil financier qui permet de représenter la somme des flux financiers (différence entre les recettes et les dépenses) d'une installation au cours du temps (Figure 105).

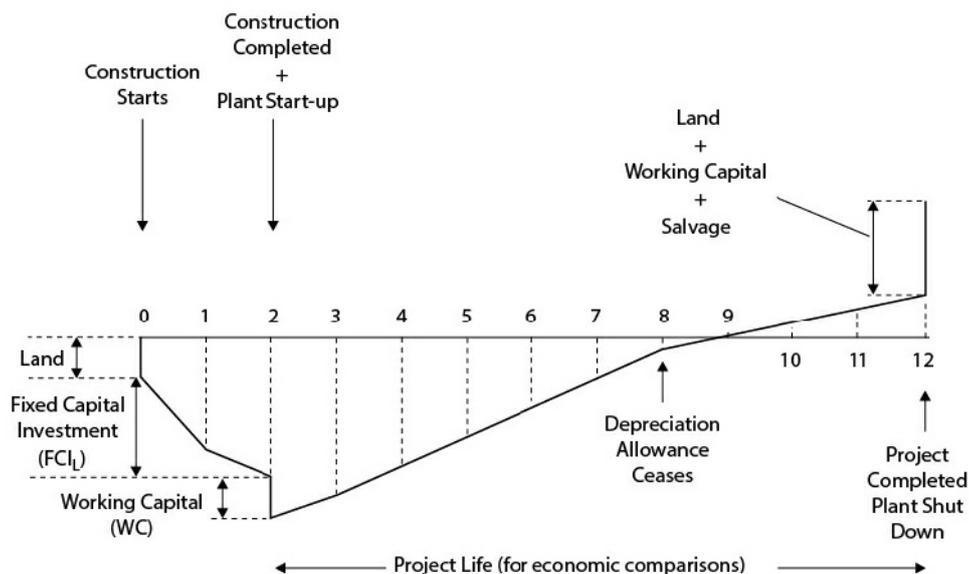


Figure 105 : Diagramme des flux nets cumulés en fonction du temps (d'après Turton et al. [1])

Au début du projet, les frais de construction sont les premiers frais engagés. On compte également, à la fin de cette période de construction, la mise en place d'un fonds de roulement (*working capital*)

nécessaire à la mise en route et à l'exploitation de l'installation. Ce fonds de roulement est récupéré à la fin de l'exploitation de l'installation.

On suppose ici que la production est commencée deux ans après le début du projet (2 ans de construction), et qu'alors les premiers profits sont générés. Lors de l'exploitation, seuls les coûts opératoires et les revenus sont à prendre en compte dans le calcul du flux de trésorerie. Lorsque la somme des flux de trésorerie devient nulle, le seuil de rentabilité est atteint. Au-delà de ce point, l'installation génère des bénéfices.

L'idée est ici de définir pour quel prix minimum de vente du *biocrude* (*MFSP : Minimum Fuel Selling Price*) nous atteignons le seuil de rentabilité pour une durée de vie choisie. Cette méthode provient de Turton et al. [266] et permet de comparer l'étude avec la littérature.

8.4.1.2. *Initiation du projet*

Les premières années, la somme des flux financiers est négative en raison des frais de construction et de l'absence de revenus. On suppose que 50 % du coût initial du projet est fourni par l'entreprise et que le reste est prêté. Le prêt est supposé échelonné sur 10 ans avec un taux d'intérêt de 5 %. À ces frais s'ajoutent le fonds de roulement (*f*) nécessaire à la mise en service et à la gestion de l'installation. Il est pris égal à 10 % du CAPEX.

8.4.1.3. *Gestion de l'installation*

On suppose que la production commence dès la fin de la deuxième année. Au cours de la phase d'exploitation, les bénéfices sont définis comme la différence entre les revenus (générés par la vente du *biocrude*) et les coûts opératoires C_{OC} , la dépréciation d du matériel et les intérêts i .

$$\text{Bénéfices} = \text{Revenus} - C_{OC} - d - i \quad (60)$$

$$C_{OC} = 0,18 \cdot \text{CAPEX} + 2,72 \cdot C_{OL} + 1,23 \cdot (C_{UT} + C_{WT}) \quad (61)$$

- C_{OC} : Coûts opératoires (€)
- C_{OL} : Coûts main d'oeuvre (€)
- C_{UT} : Coût des utilités (€)
- C_{WT} : Coût de traitement des effluents (€)
- d : Dépréciation du matériel (€)

- i : Intérêts du prêt (€)

La valeur des bénéfices nets se calculent de la façon suivante :

$$Bénéfices_{nets} = Bénéfices \cdot (1 - taxes) + d - (remboursement\ emprunt) \quad (62)$$

À la fin du projet, l'installation possède une valeur résiduelle (*Salvage value*). Le fonds de roulement est également restitué à la fin du projet.

8.4.1.4. Valeur nette actualisée

Les estimations de flux d'argent se font principalement sur des flux futurs. Il est peu probable que l'argent soit disponible et investi dès les premiers instants du projet. Or la valeur de l'argent varie en fonction du temps dans le projet. Ainsi, plus on décale une entrée d'argent dans le temps, moins il aura de valeur bien que le montant réel ne change pas en l'absence d'inflation. Afin de rendre compte de cette perte de valeur, on considère que chaque année l'argent est déprécié avec un taux d'intérêt r (*Discount Rate*). Ce taux d'intérêt correspond à la rentabilité que l'on espère de l'investissement. Il est défini en fonction des investissements initiaux (prêt, réinvestissement des actionnaires, ...). Les flux financiers (FF) pour l'année n , ramenés à la valeur pour l'entreprise en début de projet, sont donc calculés comme suit :

$$FF = \frac{Revenus_n - Coûts_n}{(1 + r)^n} \quad (63)$$

8.4.1.5. Hypothèses économiques

Pour cette étude, nous étudions la viabilité économique d'un pilote de liquéfaction hydrothermale à la fois dans une optique de production de carburant, mais également de traitement des déchets. À ce titre, nous considérons que la valeur de la ressource est nulle. Pour un pilote construit en France, les hypothèses liées à l'emprunt, ainsi qu'au taux d'intérêt, sont fournies Tableau 51:

Tableau 51 : Hypothèses retenues pour l'évaluation technico-économique

Taux d'intérêt	5 %
Durée de l'emprunt	10 ans
Durée de vie technique	20 ans

Amortissement vieillissement	10 ans
Actualisation des valeurs financières (r)	10 %
Taxe	25%
Fonds de roulement	10% CAPEX
Nombre d'heures de fonctionnement par an	8000

8.4.2. Résultats de l'étude technico-économique

L'objectif de cette partie est de définir le prix minimum de vente du *biocrude* afin d'atteindre le seuil de rentabilité au bout de 20 ans. Si le CAPEX est le même indépendamment de la biomasse d'étude, certains paramètres impactent directement les coûts opératoires. Le calcul a été réalisé pour les deux biomasses d'étude (Tableau 52) :

Tableau 52 : Coûts opératoires pour une installation de capacité 1000 kg·h⁻¹

	CASSIS	BRASSERIE
Utilités		
Energie électrique (€·an ⁻¹)	5 063	
Refroidissement (€·an ⁻¹)	832	913
Chauffage (€·an ⁻¹)	10 998	11 853
Nombre opérateurs	5	
Coût de la main d'œuvre (€·an ⁻¹)	273 070	
Rendements <i>biocrude</i> (%)	58	47
Coût de traitement de la phase aqueuse (€·an ⁻¹)	44 800	95 616

Les principales différences entre les deux types de drêches sont les rendements en *biocrude*, mais également leur taux d'humidité. La valeur de matière sèche étant fixée à 10 %, environ 90 % de la phase aqueuse peut être recyclée pour les drêches de cassis, contre 70 % pour les drêches de brasserie, générant des coûts supplémentaires de traitement. Les prix de vente minimum des *biocrudes* obtenus pour les deux types de drêches sont fournis Tableau 53 :

Tableau 53 : Prix minimum de vente des *biocrudes*

	CASSIS	BRASSERIE

Prix de vente minimum (€·L ⁻¹)	2,28	2,97
--	------	------

Le prix du *biocrude* reste particulièrement élevé en comparaison du prix actuel du pétrole BRENT, vendu actuellement (2020) sur le marché au prix de 0,36 €·L⁻¹. Cependant, ces valeurs ont fortement diminué depuis 2014 où le prix affiché était plus proche des 0,64 €·L⁻¹[267]. Une analyse de sensibilité sur le prix du *biocrude* en fonction des rendements, du CAPEX, de la capacité de l'installation et du *gate fee* a été menée afin de discuter des résultats.

8.5. Analyse de sensibilité sur le prix de vente du *biocrude*

8.5.1. Variations des rendements

L'étude technico-économique a été menée à partir des résultats expérimentaux obtenus sur le pilote batch. Cependant, il semble que l'on produise moins de *biochar* et donc moins de *biocrude* pour les essais sur le pilote continu. En faisant varier les rendements en *biocrude* entre ± 10 % sa valeur, on observe des variations dans le prix minimum de vente du *biocrude*:

Tableau 54 : Variations du prix minimum de vente des *biocrudes*

	CASSIS		+ 10 %	BRASSERIE		+10%
	-10 %	Rendement		-10 %	Rendement	
Prix minimum (€·L ⁻¹)	2,76	2,28	1,95	2,45	2,97	3,78

Les différences de prix sont importantes et donc particulièrement sensibles au rendement. Cela souligne l'intérêt de choisir des biomasses présentant une fraction organique intéressante pour la production de *biohuile*, et des conditions opératoires favorables en fonction de la composition initiale. Les essais menés sur batch et continu mettent en évidence des différences de rendement en *biocrude*, qui s'expliquent par une diminution significative de *biochar* produit. Des essais complémentaires en pilote continu sont donc essentiels afin de confirmer le potentiel des biomasses à plus large échelle. En parallèle, bien que les quantités de *biocrude* soit inférieures, celui-ci concentre moins de *biochar*, ce qui peut impacter positivement les étapes de raffinage à posteriori.

8.5.2. Variations du CAPEX

En raison de l'investissement important, il est intéressant de connaître les marges d'erreur liées à cette estimation. On considère généralement lors des premières études de dimensionnement, que la valeur du CAPEX varie entre 0,5 et 2 fois sa valeur. Le prix minimum de vente du *biocrude* produit à partir des drêches de cassis et de brasserie en fonction de la valeur du CAPEX a été tracé (Figure 106) :

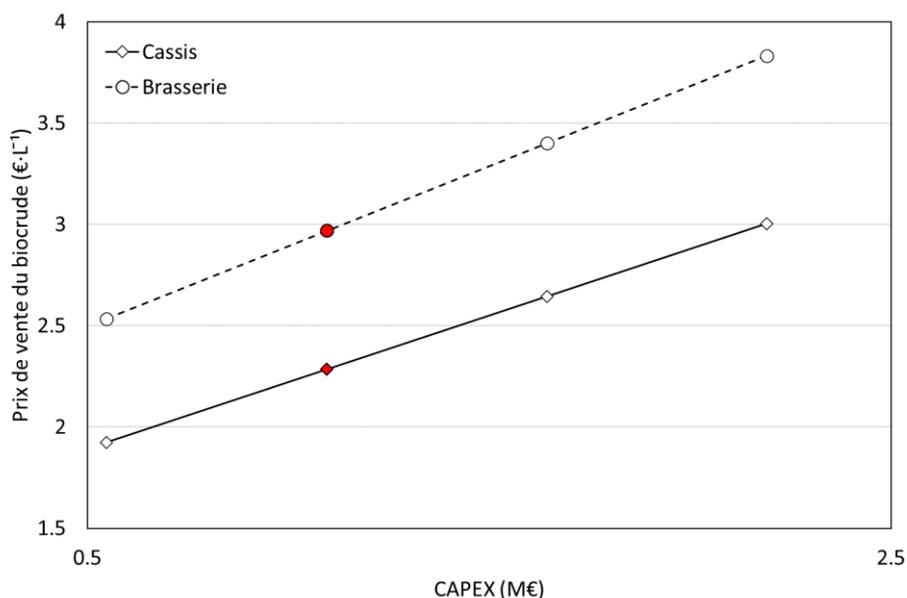


Figure 106 : Prix minimum de vente du biocrude en fonction du CAPEX

Des variations sur l'estimation du réacteur et des échangeurs seraient à l'origine des variations les plus importantes sur le prix final du *biocrude*. Ces prix élevés se justifient car ces équipements sont dimensionnés de façon à soutenir la pression de travail. À ce stade, il reste difficile d'assurer avec plus de précision le CAPEX, cependant, en le faisant varier entre 0,5 et 2 fois sa valeur, les prix varient entre 1,92 €/L⁻¹ et 3,00 €/L⁻¹ pour les drêches de cassis et 2,53 €/L⁻¹ et 3,83 €/L⁻¹ pour les drêches de brasserie.

8.5.3. Variations de la taille de l'installation

L'installation a été dimensionnée pour traiter une capacité de 1 000 kg·h⁻¹ de solution, soit 100 kg·h⁻¹ de matière sèche. Cependant, à titre de comparaison, les prix de vente du *biocrude* restent élevés en comparaison d'une part au pétrole, mais également des prix que l'on retrouve dans la littérature. L'effet de la taille a été pris en compte dans cette étude, et le prix minimum de vente du *biocrude* en fonction de la capacité de l'installation est tracé Figure 107 :

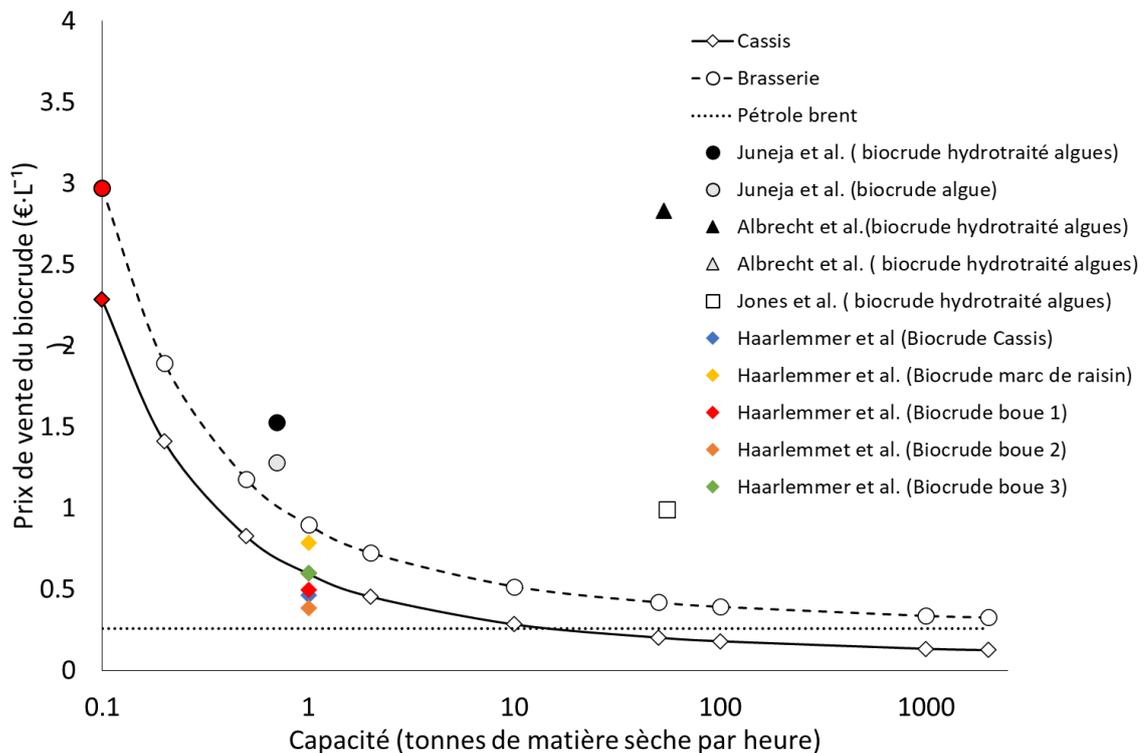


Figure 107 : Prix minimum de vente du biocrude en fonction de la capacité de l'installation (Juneja et al.[126], Albrecht et al.[127], Jones et al.[99], Haarlemmer et al.[123])

Le prix de vente du *biocrude* reste élevé comparé au pétrole ou aux autres valeurs fournies dans la littérature, mais décroît exponentiellement avec la capacité. Le prix du *biocrude* est ainsi divisé de plus de moitié entre 0,1 et 1 tonne de matière sèche par heure. Pour des capacités équivalentes à celles que l'on trouve dans la littérature, ces valeurs sont cohérentes avec le prix minimum de vente des *biocrudes* produits grâce à la liquéfaction hydrothermale.

La plupart des études prennent en compte l'étape d'hydrotraitement afin de réduire la concentration d'hétéroatomes dans les *biocrudes*. Cette étape vient naturellement augmenter le prix du produit final cependant il n'a pas été pris en compte dans cette étude. Selon l'étude menée par Juneja et al. [126], le coût lié à l'hydrotraitement correspond à une petite partie du prix final du produit.

Indépendamment de la capacité, nous observons des différences de prix selon la biomasse. Cette différence provient à la fois des rendements en *biocrude* qui diffèrent, mais également des coûts liés au traitement de la phase aqueuse rejetée. Les rendements en *biocrude* dépendent de la concentration en lipides initiaux. Albrecht et al. [127] observent également que pour des *biocrudes* issus de microalgues à fort taux lipidique, le prix final du *biocrude* était inférieur à celui produit à partir de microalgues moins riches en lipides. De plus, le recyclage de la phase aqueuse étant limité pour les biomasses très riches en eau, de plus grandes quantités sont à traiter en sortie. Les coûts opératoires sont donc plus importants, ce qui vient augmenter le prix minimum de vente du *biocrude*. Ces deux

différences sont à l'origine des différences de prix observés pour les *biocrudes* des drêches de cassis et de brasserie.

De plus, l'achat ou la production des ressources reste un coût important se répercutant souvent dans les prix des *biocrudes*, principalement pour le bois et les micro-algues, pouvant être à l'origine de différence de prix finales significatives. Dans le cas des drêches, nous avons considéré un coût nul. Cependant les entreprises sont chargées de valoriser ou de traiter ces résidus, dont le coût de traitement est rarement égal à zéro. Ce coût imputé au traitement des déchets est appelé le «*gate fee*», et se traduit dans l'étude technico-économique par une valeur d'achat pouvant être négative pour les drêches.

8.5.4. Variations du *gate fee*

L'étude menée par Haarlemmer et al. [123] a permis de mettre en évidence les différences de prix engendrées par l'utilisation de différentes ressources, en intégrant le *gate fee* ou coût d'achat de la biomasse. En prenant en compte des «*gate fee*», comme pour les boues par exemple, cela permet de diminuer le prix final des *biocrudes* produits [123]. Typiquement, si l'on intègre comme «*gate fee*» le coût dédié au traitement des résidus par compostage, incinération, ou enfouissement, le prix de vente des *biocrudes* varie (Tableau 55) :

Tableau 55 : Prix des *biocrudes* en fonction du coût de différentes voies de traitement

	Coût	Prix du <i>biocrude</i> (€·L ⁻¹)	
		CASSIS	BRASSERIE
Compostage	55 €·tonne ⁻¹ [268]	2,20	2,86
Incinération	90 €·tonne ⁻¹ [269]	2,14	2,79
Enfouissement	154 €·tonne ⁻¹ [105]	2,04	2,66

Tableau 56 : *Gate fee* nécessaire pour atteindre un prix de vente minimum du *biocrude* égal au prix du pétrole Brent

	Cassis	Brasserie
<i>Gate fee</i> nécessaire pour vendre le <i>biocrude</i> au prix du pétrole	1 340 €·tonne ⁻¹	1 436 €·tonne ⁻¹

On observe que pour une capacité de traitement de 1000 kg·hr⁻¹, les prix des *biocrudes* reste élevés, malgré la prise en compte des «*gate fee*» correspondants aux coûts des traitements conventionnels.

Pour la taille de l'installation considérée, l'utilisation de ressource de type « déchet » ne peut justifier de la rentabilité du procédé. Cependant, pour une capacité 10 fois plus grande, il est possible que l'utilisation d'une ressource à bas coût puisse faire la différence et permettre d'approcher une rentabilité économique.

8.6. Conclusion de l'étude technico-économique

Les équipements sous pression représentent les plus grosses dépenses du procédé. Cependant, des incertitudes persistent liées à l'achat des pompes. Le prix de vente minimum des *biocrudes* semble cependant de l'ordre de grandeur de ce que l'on peut trouver dans la littérature. Ces valeurs sont élevées comparé au pétrole. Des installations d'une capacité dix fois plus grande permettraient de diviser le prix minimum de vente du *biocrude* de plus de moitié. Il est donc pertinent de considérer des gisements plus importants ou la co-liquéfaction de différents résidus pour traiter des quantités plus importantes de matière. La co-liquéfaction peut également être envisagé afin de limiter les émissions de phases aqueuses en contrôlant le taux d'humidité des résidus introduits, et favoriser la production de *biocrude*.

Après la capacité de l'installation, les rendements en *biocrude* influencent le plus significativement le prix de vente du *biocrude*. Si les premiers essais en continu ont permis d'observer que la quantité de *biocrude* était réduite, avec une fraction en *biohuile* plus élevée, il présente néanmoins une quantité de *biochar* inférieure à celle du *biocrude* obtenu en batch. Ainsi des rendements inférieurs peuvent être contrebalancés par une meilleure qualité du *biocrude* obtenu.

À contrario des algues ou du bois, les résidus d'industries agroalimentaires présentent un coût bas, voir négatif. À ce titre, leur valorisation est intéressante puisque cela diminue sensiblement le prix du *biocrude*.

Dans le cadre de cette étude, les prix des *biocrudes* ($2,28 \text{ €}\cdot\text{L}^{-1}$ pour celui des drêches de cassis, $2,97 \text{ €}\cdot\text{L}^{-1}$ pour celui des drêches de brasserie) sont encore loin d'être compétitifs avec le pétrole, même dans le cas de scénarios optimistes. Des mesures incitatives ou restrictives aideraient probablement à la décision chez les industriels à l'origine de ces résidus, afin de déployer cette technologie permettant le traitement immédiat des déchets et la production d'un *biocrude*.

Typiquement des *gate fee* sont de $-1\,340 \text{ €}\cdot\text{tonne}^{-1}$ et $-1\,436 \text{ €}\cdot\text{tonne}^{-1}$ pour respectivement les drêches de cassis et les drêches de brasserie si l'on souhaite obtenir un *biocrude* dont la valeur serait compétitive avec les carburants pétroliers. Le choix d'une ressource à coût négatif reste avantageux

en toute circonstance, cependant, le choix de ce type de ressources devient plus significatif sur les prix des *biocrudes* pour des installations plus importantes. En considérant par exemple une installation d'une capacité dix fois plus grande, pour des ressources de type « déchets », il semble possible de se rapprocher des prix du pétrole. Les étapes de raffinage n'ont cependant pas été prises en compte dans cette étude.

Conclusions et perspectives

Les besoins croissants en énergie conduisent aujourd'hui à se poser la question de la résilience du modèle de production et de consommation d'énergie. S'il est encore difficile d'envisager une baisse de la consommation mondiale d'énergie, il est cependant possible d'augmenter la part de ressources renouvelables dans le mix énergétique. La biomasse, bois-énergie, représente la plus grande contribution à la production de production d'énergie renouvelable primaire, sous forme de chaleur. Cependant, peu de ressources sont encore mobilisées pour la production de vecteurs énergétiques.

Afin de développer de nouvelles voies de procédés pour la production de biocarburants, l'idée est ici de s'intéresser à la valorisation énergétique de résidus agroalimentaires souvent peu considérés, en raison de leur fort taux d'humidité. Afin de minimiser les coûts liés à leur traitement, des voies de valorisation ont déjà été identifiées et mise en place par les entreprises à l'origine de leur production.

La liquéfaction hydrothermale présente un intérêt tout particulier pour la production d'une *biohuile* à fort pouvoir calorifique (30-39 MJ·kg⁻¹) à partir de ce type de ressources, souvent riches en eau. Le procédé de liquéfaction développé dans les années 70 connaît actuellement un regain d'intérêt, principalement en vue de produire un biocarburant. De nombreuses études en batch ont été réalisées afin de connaître le potentiel des résidus pour la production de *biohuile*.

Cependant, le développement à l'échelle industrielle du procédé reste contraint par plusieurs difficultés.

- Le coût initial important de l'installation, la gestion des effluents et la compétitivité du pétrole sur le marché freine le développement de cette technologie qui peine à trouver une application commerciale à la *biohuile* produite.
- La gestion de résidus solides et hétérogènes peut représenter un défi. La robustesse du procédé de liquéfaction pour la transformation est contrainte par celle limitée des pompes, pouvant seulement accepter une solution homogène et sans impuretés, avec une concentration en matière sèche de l'ordre de 15-20 % maximum.
- La séparation et la gestion des effluents en sortie, principalement des effluents aqueux, afin de limiter l'impact économique de leur traitement.
- Enfin, la difficulté à considérer la liquéfaction comme voie de valorisation, due au manque de maturité, de modèles et d'outils permettant d'évaluer le potentiel des biomasses pour la production de *biohuile*.

L'objectif de cette thèse a été d'étudier le potentiel du passage à l'échelle de la liquéfaction hydrothermale pour la valorisation de résidus agroalimentaires. Dans cette perspective, des études ont été menées sur deux résidus agroalimentaires à la composition biochimique différente. Dans un premier temps, des campagnes expérimentales ont été menées sous différentes températures et temps de palier afin de connaître le potentiel de chaque biomasse en fonction de sa composition.

Le chapitre 3 a mis en évidence que les rendements en *biohuile* étaient à la fois conditionnés par la réactivité des constituants de la biomasse (hémicellulose, cellulose, lignine, protéines et lipides) ainsi que par la répartition des différents produits de décomposition entre la phase aqueuse, la *biohuile* et le *biochar*. Sous 15 minutes de temps de palier, on obtient un rendement maximal en *biohuile* à 300 °C pour les drêches de cassis de 33 % et de 24 % pour les drêches de brasserie sous 315 °C. Bien que la réactivité des drêches de brasserie soit plus importante, c'est la quantité de lipides initialement présente dans les drêches de cassis qui justifie ce rendement plus élevé. Les *biohuiles* produites restent cependant riches en oxygène, et azote ce qui nécessite un raffinage pour une utilisation directe en biocarburant.

Enfin, la liquéfaction hydrothermale produit une grande variété de produits de décomposition qui n'ont pas tous été identifiés. Cependant, nous avons identifiés certaines plages de températures et de temps de palier sous lesquels certaines réactions (désoxygénation, transformations de composés solubles) avaient lieu, mettant en évidence que la liquéfaction est une succession d'étapes réactionnelles en parallèle et en série. Ces étapes principales ont été synthétisées sous forme d'un modèle cinétique prédictif, qui a été l'objet du chapitre 4.

Le modèle cinétique a été développé afin de prédire les rendements expérimentaux en *biohuile*, *biochar* et gaz pour les biomasses d'étude et estimer le potentiel d'autres résidus sur la base de leur composition biochimique, à partir de la température et du temps de palier. Ce modèle a été développé et optimisé sur les rendements expérimentaux de la biomasse « réelle » et intègre les étapes d'hydrolyse de la biomasse souvent absente des modèles développés sur des composés modèles. Plus de 70% des rendements expérimentaux sont prédits dans un intervalle de confiance de 10 %. Cependant, le modèle reste encore limité par le manque de données quantitatives, point sensible de l'analyse des produits de liquéfaction hydrothermale. De plus, la confrontation de ce modèle à la littérature a permis de tracer ses limites et de mettre en avant les perspectives d'amélioration. Certains chemins réactionnels participant à la formation de *biochar* secondaire, de *biohuile* à partir de la lignine ou des protéines ainsi que l'hydrolyse de certains composés modèles reste à éclaircir et décorrélérer. Cependant, ce modèle reste souple et gagnerait à être testé et optimisé sur des biomasses présentant une composition différente.

Les résultats expérimentaux obtenus sur l'autoclave batch ont été comparés aux à ceux obtenus sur le pilote continu, afin de comprendre l'influence du réacteur sur les chemins réactionnels.

En amont de cette thèse, des difficultés liées à la récupération du carbone sur le pilote continu avaient conduit à des mesures de distribution de temps de séjour. Dans la continuité, les travaux menés ont permis d'identifier le rôle de l'agitation dans les difficultés liées à la récupération de la matière. En termes de représentation, une cascade de deux réacteurs agités en série semble être le modèle d'écoulement se rapprochant le plus de celui, hybride, du pilote. Ces résultats ont également servi à valider les résultats préliminaires d'une modélisation CFD sous Fluent® menée au laboratoire.

Ces essais continus, point angulaire de la thèse, ont servi à valider la liquéfaction continue de résidus agroalimentaires et le passage à l'échelle du procédé. Ces essais ont été particulièrement contraints par des difficultés liées aux faibles diamètres et la faible robustesse du matériel. Suite à plusieurs blocages en alimentation ou sortie de réacteur, un protocole de préparation d'une solution contenant des solides en suspension a été développée, et plusieurs modifications ont été réalisées par l'équipe hydrothermale sur le pilote de façon à conduire des essais de longue durée. Des durées de plusieurs heures ont permis la production respective de 3 kg de *biocrude* sec à partir des drêches de cassis et de 1 kg à partir des drêches de brasserie. Sous les mêmes températures, le passage en continu limite les réactions participant à la formation de *biochar* secondaire. L'adaptation des résultats de batch à continu requiert donc de comprendre l'origine de la formation de *biochar* secondaire, plus marquée en batch, et pour les drêches de brasserie.

Les résultats obtenus sur le pilote de liquéfaction continu ont également validé en parallèle, les résultats menés sur l'autoclave batch pour estimer l'enthalpie globale de la réaction de liquéfaction. A notre connaissance, cet aspect de la thermodynamique est encore très peu détaillé dans la littérature pour la liquéfaction hydrothermale. Les résultats indiquent que la réaction globale de liquéfaction des résidus est exothermique avec des enthalpies de réaction estimées entre $-1,2$ et $-3,0$ MJ·kg⁻¹ pour les drêches de cassis et entre $-0,9$ et $-2,9$ MJ·kg⁻¹ pour les drêches de brasserie. En présence de cellulose, d'hémicellulose ou de sucres, on observe ainsi que de la chaleur est produite autour de 230 °C et 260 °C lors de la liquéfaction. Si la chaleur dégagée ne permet pas d'entretenir la réaction de liquéfaction, elle contribue cependant à économiser une partie de l'énergie liée au chauffage.

Ces résultats ont été intégrés et valorisés avec le modèle cinétique dans un outil de simulation de procédé, PROSIMPLUS®. Cette simulation a permis d'obtenir des données utiles pour l'évaluation technico économique dont l'objectif était de calculer un prix minimal de vente du *biocrude* afin d'atteindre la rentabilité de l'installation et d'estimer le potentiel économique de la liquéfaction pour la valorisation des résidus agroalimentaires. Typiquement, les prix obtenus pour les *biocrudes* des

drêches de cassis et de brasserie sont $2,28 \text{ €}\cdot\text{L}^{-1}$ et $2,97 \text{ €}\cdot\text{L}^{-1}$. Ces coûts restent particulièrement élevés comparé au prix actuel du pétrole (à l'heure actuelle, $49 \text{ \$}\cdot\text{baril}^{-1}$)[267]. Cependant, en prenant en compte un revenu lié au traitement des résidus dans l'étude, et en faisant varier la taille de l'installation, il est possible de diminuer ce prix minimal de vente.

Perspectives

Le domaine de la liquéfaction hydrothermale est vaste et les perspectives pour la poursuite des travaux sont nombreuses :

- ➔ L'amélioration technique du pilote continu reste un enjeu important. Bien que l'implication de l'équipe hydrothermale ait permis de nombreuses améliorations et plusieurs validations à l'échelle continu, des bouchages récurrents et des pompes fragiles devraient conduire à repenser la configuration du pilote. L'étude de la séparation de la phase aqueuse et du *biocrude* reste également à investiguer afin d'éliminer un maximum d'eau, sans recourir au séchage.
- ➔ L'étude de différentes voies de valorisation de la phase aqueuse. Au cours de ce travail, il a été mentionné plusieurs voies de valorisation de la phase aqueuse considérée comme effluent déchet du procédé. Dans la simulation de ce travail, la phase aqueuse est recyclée permettant de diminuer la quantité de déchets et la consommation d'eau « propre » nécessaire à la dilution de certaines biomasses. Riche en matière organique, d'autant plus après le recyclage, sa gazéification hydrothermale fait l'objet de recherches dans plusieurs projets européens. Le recours à des procédés biologiques ou la production de composés d'intérêt sont des alternatives possibles. L'applicabilité et le potentiel économique de ces alternatives restent cependant à évaluer.
- ➔ Le suivi de la masse moléculaire des *biohuiles* révèle que celles-ci ne sont pas tout à fait stables dans le temps. La liquéfaction hydrothermale permet la production d'un vecteur énergétique pouvant être stocké et utiliser au besoin. Les étapes de raffinage permettant la diminution des concentrations en hétéroatomes et la stabilisation des *biohuiles* reste donc un enjeu important. Cet aspect n'a pas été étudié dans ce travail mais n'en reste pas moins nécessaire pour la valorisation en biocarburant et est étudié dans le cadre du projet européen « Waste2Road », de projets européens, et ANR.
- ➔ La précision du modèle développé ainsi que la compréhension détaillée du mécanisme réactionnel ne peuvent se faire sans le développement de méthodes analytiques, en particulier capables d'identifier des composés lourds, la composition de résidus solides, ainsi que de quantifier les composés majoritaires et les familles de molécules produites. Des

méthodes de préparation telles que la méthylation des *biohuiles* en amont des analyses GC-MS permettent d'identifier certains composés jusque-là difficilement détectables. L'identification reste encore cependant limitée par le poids de certaines molécules. La détection des composés est cependant essentielle pour la compréhension des mécanismes réactionnels et permet, couplée avec les analyses ATG et GPC par exemple, de se faire une idée de la composition des produits.

- ➔ Il serait intéressant d'étudier l'influence de la composition plus en détail sur des biomasses à la composition différentes ou utilisées en mélange (cas de la co-liquéfaction par exemple). Cela permettrait de confronter les résultats obtenus, d'enrichir le modèle de prédiction des rendements et de constituer une base de données intéressante sur les enthalpies de réaction.
- ➔ La liquéfaction hydrothermale apparaît pertinente pour la production d'un vecteur énergétique à partir de résidus agroalimentaires. La biomasse y est renouvelable et neutre en émission de carbone sous réserve qu'elle dispose d'assez de temps pour se régénérer. Il est important de garder en tête que ce type de procédé ne doit pas conduire à une surproduction, pour qu'elle reste renouvelables et en conduise pas à l'épuisement des ressources. Techniquement il est faisable de produire un *biocrude* présentant de bonne disposition pour la valorisation en carburant. Cependant, des études complémentaires sur le raffinage ou des études de gisements sont nécessaires afin de conduire le développement du procédé à plus large échelle.

Bibliographie

- [1] R. Turton, J. A. Shaeiwitz, D. Bhattacharyya, and B. Whiting, *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes, 5th Edition* .
- [2] GIEC (Groupe d'experts International sur l'évolution du climat, 'Réchauffement planétaire de 1,5 °C', 2019. Accessed: May 02, 2020. [Online]. Available: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/09/IPCC-Special-Report-1.5-SPM_fr.pdf.
- [3] Commissariat général au développement durable, 'Chiffres clés du climat'.
- [4] Commissariat général au développement durable, 'Chiffres clés des énergies renouvelables - Edition 2018', p. 84.
- [5] 'LOI n° 2009-967 du 3 août 2009 de programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'environnement (1) - Légifrance'. <https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFARTI000020949597> (accessed Dec. 09, 2020).
- [6] *Food waste recovery : processing technologies and industrial techniques* |. Charis M. Galakanis.
- [7] E. Imbert, 'Food waste valorization options: opportunities from the bioeconomy', *Open Agric.*, vol. 2, no. 1, pp. 195–204, Feb. 2017, doi: 10.1515/opag-2017-0020.
- [8] M. Déniel, 'Etude de la production de bio-huile par liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires et de leurs molécules modèles', PhD Thesis, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2016.
- [9] Comité National des coproduits, Institut de l'élevage Idele, France AgriMer, and Valoria, 'Gisement et valorisation des coproduits des industries agroalimentaires'. 2017, Accessed: Apr. 02, 2020. [Online]. Available: http://idele.fr/fileadmin/medias/Documents/Reseda_rapport_complet_gisements_coproduits.pdfhttp://idele.fr/fileadmin/medias/Documents/Reseda_rapport_complet_gisements_coproduits.pdf.
- [10] ADEME, Tech2Market, FRD, and CVG, 'Panorama des coproduits et résidus biomasse à usage des filières chimie et matériaux biosourcés en France'. Sep. 2015, [Online]. Available: <file:///C:/Users/Utilisateur/Zotero/storage/C542U9HN/panorama-coproduits-residus-biomasse-a-usage-filieres-chimie-materiaux-bio-sources-france.html>.
- [11] ADEME, 'Methanisation en industries agroalimentaires'. [Online]. Available: <https://bourgogne-franche-comte.ademe.fr/sites/default/files/methanisation-industries-agroalimentaires.pdf>.
- [12] D. L. Lewis and D. K. Gattie, 'Despite complaints of related illnesses, little is known about the dangers of spreading biosolids on land.', p. 7.
- [13] M. Kaplan, 'Prions' great escape', *Nature*, p. news.2008.926, Jul. 2008, doi: 10.1038/news.2008.926.
- [14] AGRESTE, 'Mode de traitement des boues et effluents selon l'activité de l'établissement'. Accessed: May 17, 2020. [Online]. Available: http://agreste.agriculture.sgppd.maaf.ate.info/IMG/pdf_dechet2010T4-2.pdf.
- [15] AGRESTE, 'La production de déchets non dangereux dans les industries agroalimentaires'. Ministère de l'agriculture et de l'alimentation, Feb. 2020, Accessed: Dec. 05, 2020. [Online]. Available: https://agreste.agriculture.gouv.fr/agreste-web/download/publication/publie/Pri2002/Primeur%202020-2%20D%C3%A9chets_v5.pdf.
- [16] A. A. Peterson, F. Vogel, R. P. Lachance, M. Fröling, J. Michael J. Antal, and J. W. Tester, 'Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies', *Energy Environ. Sci.*, vol. 1, no. 1, Art. no. 1, Jul. 2008, doi: 10.1039/B810100K.
- [17] P. McKendry, 'Energy production from biomass (part 1): overview of biomass', *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 37–46, May 2002, doi: 10.1016/S0960-8524(01)00118-3.

- [18] M. K. Reddy, 'Amino acids', *Encyclopedia Britannica*, Oct. 20, 2020. <https://www.britannica.com/science/amino-acid> (accessed Dec. 09, 2020).
- [19] C. Colette and L. Monnier, 'Acides gras : classification, fonction et équilibre entre les différentes familles: Fatty acids: Classification, function and balance between the different families', *Médecine Mal. Métaboliques*, vol. 5, no. 3, pp. 237–245, Jun. 2011, doi: 10.1016/S1957-2557(11)70234-6.
- [20] O. Boutin and J.-C. Ruiz, 'Gazéification de biomasse en eau supercritique', p. 19, 2013.
- [21] A. M. Smith, S. Singh, and A. B. Ross, 'Fate of inorganic material during hydrothermal carbonisation of biomass: Influence of feedstock on combustion behaviour of hydrochar', *Fuel*, vol. 169, pp. 135–145, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2015.12.006.
- [22] G. K. Parshetti, S. Chowdhury, and R. Balasubramanian, 'Hydrothermal conversion of urban food waste to chars for removal of textile dyes from contaminated waters', *Bioresour. Technol.*, vol. 161, pp. 310–319, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.03.087.
- [23] M. Sevilla, J. A. Maciá-Agulló, 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*, vol. 35, no. 7, pp. 3152–3159, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.04.032.
- [24] Y. Honghao, H. Changhong, L. Xiaojie, and Z. Tiejun, 'Synthesis of Carbon-Encapsulated Iron Nanoparticles by Gaseous Detonation of Hydrogen and Oxygen at Different Temperatures within Detonation Tube', *Rare Met. Mater. Eng.*, vol. 44, no. 9, pp. 2152–2155, Sep. 2015, doi: 10.1016/S1875-5372(16)30015-7.
- [25] R. F. Beims, Y. Hu, H. Shui, and C. (Charles) Xu, 'Hydrothermal liquefaction of biomass to fuels and value-added chemicals: Products applications and challenges to develop large-scale operations', *Biomass Bioenergy*, vol. 135, p. 105510, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.biombioe.2020.105510.
- [26] J. Akhtar and N. A. S. Amin, 'A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass', *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 3, Art. no. 3, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.rser.2010.11.054.
- [27] A. R. K. Gollakota, N. Kishore, and S. Gu, 'A review on hydrothermal liquefaction of biomass', *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, pp. 1378–1392, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.178.
- [28] J. A. Ramirez, R. J. Brown, and T. J. Rainey, 'A Review of Hydrothermal Liquefaction Bio-Crude Properties and Prospects for Upgrading to Transportation Fuels', *Energies*, vol. 8, no. 7, Art. no. 7, Jul. 2015, doi: 10.3390/en8076765.
- [29] C. Zhang, P. Duan, Y. Xu, B. Wang, F. Wang, and L. Zhang, 'Catalytic upgrading of duckweed biocrude in subcritical water', *Bioresour. Technol.*, vol. 166, pp. 37–44, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.05.022.
- [30] D. C. Elliott and E. G. Baker, 'Catalytic hydrotreating of biomass liquefaction products to produce hydrocarbon fuels: Interim report', Pacific Northwest Lab., Richland, WA (USA), PNL-5844, Mar. 1986. doi: 10.2172/6912635.
- [31] J. Yang, Q. (Sophia) He, K. Corscadden, and H. Niu, 'The impact of downstream processing methods on the yield and physiochemical properties of hydrothermal liquefaction bio-oil', *Fuel Process. Technol.*, vol. 178, pp. 353–361, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.fuproc.2018.07.006.
- [32] P. J. Valdez, J. G. Dickinson, and P. E. Savage, 'Characterization of Product Fractions from Hydrothermal Liquefaction of *Nannochloropsis* sp. and the Influence of Solvents', *Energy Fuels*, vol. 25, no. 7, pp. 3235–3243, Jul. 2011, doi: 10.1021/ef2004046.
- [33] W.-H. Yan, P.-G. Duan, F. Wang, and Y.-P. Xu, 'Composition of the bio-oil from the hydrothermal liquefaction of duckweed and the influence of the extraction solvents', *Fuel*, vol. 185, pp. 229–235, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.07.117.
- [34] S. Anouti, G. Haarlemmer, M. Déniel, and A. Roubaud, 'Analysis of Physicochemical Properties of Bio-Oil from Hydrothermal Liquefaction of Blackcurrant Pomace', *Energy Fuels*, vol. 30, no. 1, pp. 398–406, Jan. 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b02264.

- [35] D. Xu and P. E. Savage, 'Characterization of biocrudes recovered with and without solvent after hydrothermal liquefaction of algae', *Algal Res.*, vol. 6, pp. 1–7, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.algal.2014.08.007.
- [36] M. Möller, P. Nilges, F. Harnisch, and U. Schröder, 'Subcritical Water as Reaction Environment: Fundamentals of Hydrothermal Biomass Transformation', *ChemSusChem*, vol. 4, no. 5, Art. no. 5, May 2011, doi: 10.1002/cssc.201000341.
- [37] W. L. Marshall and E. U. Franck, 'Ion product of water substance, 0–1000 °C, 1–10,000 bars New International Formulation and its background', *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 10, no. 2, Art. no. 2, Apr. 1981, doi: 10.1063/1.555643.
- [38] A. Aierzhati *et al.*, 'Experimental and model enhancement of food waste hydrothermal liquefaction with combined effects of biochemical composition and reaction conditions', *Bioresour. Technol.*, vol. 284, pp. 139–147, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.03.076.
- [39] G. Teri, L. Luo, and P. E. Savage, 'Hydrothermal Treatment of Protein, Polysaccharide, and Lipids Alone and in Mixtures', Nov. 26, 2014. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef501760d> (accessed Jul. 20, 2018).
- [40] J. Yang, Q. (Sophia) He, H. Niu, K. Corscadden, and T. Astatkie, 'Hydrothermal liquefaction of biomass model components for product yield prediction and reaction pathways exploration', *Appl. Energy*, vol. 228, pp. 1618–1628, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.06.142.
- [41] S. Yin, R. Dolan, M. Harris, and Z. Tan, 'Subcritical hydrothermal liquefaction of cattle manure to bio-oil: Effects of conversion parameters on bio-oil yield and characterization of bio-oil', *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 10, Art. no. 10, May 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.12.058.
- [42] Y. Qiu, A. Aierzhati, J. Cheng, H. Guo, W. Yang, and Y. Zhang, 'Biocrude Oil Production through the Maillard Reaction between Leucine and Glucose during Hydrothermal Liquefaction', *Energy Fuels*, vol. 33, no. 9, Art. no. 9, Sep. 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b01875.
- [43] M. Déniel, G. Haarlemmer, A. Roubaud, E. Weiss-Hortala, and J. Fages, 'Bio-oil Production from Food Processing Residues: Improving the Bio-oil Yield and Quality by Aqueous Phase Recycle in Hydrothermal Liquefaction of Blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) Pomace', *Energy Fuels*, vol. 30, no. 6, pp. 4895–4904, Jun. 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00441.
- [44] S. Chiaberge *et al.*, 'Amides in Bio-oil by Hydrothermal Liquefaction of Organic Wastes: A Mass Spectrometric Study of the Thermochemical Reaction Products of Binary Mixtures of Amino Acids and Fatty Acids', *Energy Fuels*, vol. 27, no. 9, pp. 5287–5297, Sep. 2013, doi: 10.1021/ef4009983.
- [45] S. Changi, M. Zhu, and P. E. Savage, 'Hydrothermal Reaction Kinetics and Pathways of Phenylalanine Alone and in Binary Mixtures', *ChemSusChem*, vol. 5, no. 9, Art. no. 9, Sep. 2012, doi: 10.1002/cssc.201200146.
- [46] P. Duan, L. Dai, and P. E. Savage, 'Kinetics and mechanism of N-substituted amide hydrolysis in high-temperature water', *J. Supercrit. Fluids*, vol. 51, no. 3, pp. 362–368, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.supflu.2009.09.012.
- [47] M. Déniel, G. Haarlemmer, A. Roubaud, E. Weiss-Hortala, and J. Fages, 'Optimisation of bio-oil production by hydrothermal liquefaction of agro-industrial residues: Blackcurrant pomace (*Ribes nigrum* L.) as an example', *Biomass Bioenergy*, vol. 95, pp. 273–285, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.biombioe.2016.10.012.
- [48] Y. Qu, X. Wei, and C. Zhong, 'Experimental study on the direct liquefaction of *Cunninghamia lanceolata* in water', *Energy*, vol. 28, no. 7, pp. 597–606, Jun. 2003, doi: 10.1016/S0360-5442(02)00178-0.
- [49] Y. Liu, X. Yuan, H. Huang, X. Wang, H. Wang, and G. Zeng, 'Thermochemical liquefaction of rice husk for bio-oil production in mixed solvent (ethanol–water)', *Fuel Process. Technol.*, vol. 112, pp. 93–99, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2013.03.005.
- [50] T. Nonchana and K. Pianthong, 'Bio-oil synthesis from cassava pulp via hydrothermal liquefaction: Effects of catalysts and operating conditions', *Int. J. Renew. Energy Dev.*, vol. 9, no. 3, Art. no. 3, Oct. 2020, doi: 10.14710/ijred.9.3.329-337.

- [51] D. C. Hietala, C. M. Godwin, B. J. Cardinale, and P. E. Savage, 'The individual and synergistic impacts of feedstock characteristics and reaction conditions on the aqueous co-product from hydrothermal liquefaction', *Algal Res.*, vol. 42, p. 101568, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.algal.2019.101568.
- [52] S. Brand, F. Hardi, J. Kim, and D. J. Suh, 'Effect of heating rate on biomass liquefaction: Differences between subcritical water and supercritical ethanol', *Energy*, vol. 68, pp. 420–427, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.energy.2014.02.086.
- [53] B. Zhang, M. von Keitz, and K. Valentas, 'Thermochemical liquefaction of high-diversity grassland perennials', *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 84, no. 1, pp. 18–24, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2008.09.005.
- [54] I.-M. Dărăbana, L. A. Rosendahl, T. H. Pedersen, and S. B. Iversen, 'Pretreatment methods to obtain pumpable high solid loading wood–water slurries for continuous hydrothermal liquefaction systems', *Biomass Bioenergy*, vol. 81, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.biombioe.2015.07.004.
- [55] H. Zhang, J. Li, G. Huang, Z. Yang, and L. Han, 'Understanding the synergistic effect and the main factors influencing the enzymatic hydrolyzability of corn stover at low enzyme loading by hydrothermal and/or ultrafine grinding pretreatment', *Bioresour. Technol.*, vol. 264, pp. 327–334, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.05.090.
- [56] B. Zhang, M. von Keitz, and K. Valentas, 'Maximizing the liquid fuel yield in a biorefining process', *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 101, no. 5, pp. 903–912, 2008, doi: <https://doi.org/10.1002/bit.21960>.
- [57] H.-M. Liu, B. Feng, and R.-C. Sun, 'Acid–Chlorite Pretreatment and Liquefaction of Cornstalk in Hot-Compressed Water for Bio-oil Production', *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, no. 19, pp. 10524–10531, Oct. 2011, doi: 10.1021/jf2025902.
- [58] J. Gan and W. Yuan, 'Operating condition optimization of corncob hydrothermal conversion for bio-oil production', *Appl. Energy*, vol. 103, pp. 350–357, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2012.09.053.
- [59] S. Xiu, A. Shahbazi, C. W. Wallace, L. Wang, and D. Cheng, 'Enhanced bio-oil production from swine manure co-liquefaction with crude glycerol', *Energy Convers. Manag.*, vol. 52, no. 2, Art. no. 2, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.enconman.2010.08.028.
- [60] K. S. Ocfemia, Y. Zhang, and T. Funk, *Hydrothermal Processing of Swine Manure into Oil Using a Continuous Reactor System: Development and Testing*. .
- [61] M. Déniel, G. Haarlemmer, A. Roubaud, E. Weiss-Hortala, and J. Fages, 'Modelling and Predictive Study of Hydrothermal Liquefaction: Application to Food Processing Residues', *Waste Biomass Valorization*, vol. 8, no. 6, Art. no. 6, 2017.
- [62] P. C. Torres-Mayanga *et al.*, 'Subcritical water hydrolysis of brewer's spent grains: Selective production of hemicellulosic sugars (C-5 sugars)', *J. Supercrit. Fluids*, vol. 145, pp. 19–30, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.supflu.2018.11.019.
- [63] H. Mazaheri, K. T. Lee, S. Bhatia, and A. R. Mohamed, 'Subcritical water liquefaction of oil palm fruit press fiber for the production of bio-oil: Effect of catalysts', *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 2, Art. no. 2, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.08.042.
- [64] H. Mazaheri, K. T. Lee, and A. R. Mohamed, 'Influence of temperature on liquid products yield of oil palm shell via subcritical water liquefaction in the presence of alkali catalyst', *Fuel Process. Technol.*, vol. 110, pp. 197–205, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2012.12.015.
- [65] L. Hadhoum, M. Balistrrou, G. Burnens, K. Loubar, and M. Tazerout, 'Hydrothermal liquefaction of oil mill wastewater for bio-oil production in subcritical conditions', *Bioresour. Technol.*, vol. 218, pp. 9–17, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.06.054.
- [66] Y. H. Chan, S. Yusup, A. T. Quitain, Y. Uemura, and M. Sasaki, 'Bio-oil production from oil palm biomass via subcritical and supercritical hydrothermal liquefaction', *J. Supercrit. Fluids*, vol. 95, pp. 407–412, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.supflu.2014.10.014.

- [67] F. Yedro, J. García Serna, D. Cantero, F. Sobron, and M. Cocero, 'Hydrothermal hydrolysis of grape seeds to produce bio-oil', *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 30332–30339, Jun. 2014, doi: 10.1039/C4RA00429A.
- [68] D. J. N. Subagyo, M. Marshall, W. R. Jackson, and A. L. Chaffee, 'Pressurized thermal and hydrothermal decomposition of algae, wood chip residue, and grape marc: A comparative study', *Biomass Bioenergy*, vol. 76, pp. 141–157, May 2015, doi: 10.1016/j.biombioe.2014.08.020.
- [69] A. Hammerschmidt, N. Boukis, U. Galla, T. Zevaco, E. Dinjus, and B. Hitzmann, 'Influence of the heating rate and the potassium concentration of the feed solution on the hydrothermal liquefaction of used yeast and apple pomace under reducing conditions', *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 5, no. 2, pp. 125–139, Jun. 2015, doi: 10.1007/s13399-014-0148-0.
- [70] M. K. Akalin, K. Tekin, and S. Karagöz, 'Hydrothermal liquefaction of cornelian cherry stones for bio-oil production', *Bioresour. Technol.*, vol. 110, pp. 682–687, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.01.136.
- [71] A. Liu, Y. Park, Z. Huang, B. Wang, R. O. Ankumah, and P. K. Biswas, 'Product Identification and Distribution from Hydrothermal Conversion of Walnut Shells', *Energy Fuels*, vol. 20, no. 2, Art. no. 2, Mar. 2006, doi: 10.1021/ef050192p.
- [72] K. Tekin, 'Hydrothermal Conversion of Russian Olive Seeds into Crude Bio-oil Using a CaO Catalyst Derived from Waste Mussel Shells', *Energy Fuels*, vol. 29, no. 7, Art. no. 7, Jul. 2015, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b00724.
- [73] F. Salak, S. Daneshvar, J. Abedi, and K. Furukawa, 'Adding value to onion (*Allium cepa* L.) waste by subcritical water treatment', *Fuel Process. Technol.*, vol. 112, pp. 86–92, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2013.03.001.
- [74] N. Kassem, D. Sills, R. Posmanik, C. Blair, and J. W. Tester, 'Combining anaerobic digestion and hydrothermal liquefaction in the conversion of dairy waste into energy: A techno economic model for New York state', *Waste Manag.*, vol. 103, pp. 228–239, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.wasman.2019.12.029.
- [75] J.-L. Zheng, M.-Q. Zhu, and H. Wu, 'Alkaline hydrothermal liquefaction of swine carcasses to bio-oil', *Waste Manag.*, vol. 43, pp. 230–238, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.wasman.2015.05.010.
- [76] T. Minowa, M. Murakami, Y. Dote, T. Ogi, and S. Yokoyama, 'Oil production from garbage by thermochemical liquefaction', *Biomass Bioenergy*, vol. 8, no. 2, Art. no. 2, Jan. 1995, doi: 10.1016/0961-9534(95)00017-2.
- [77] L. Yang, L. Nazari, Z. Yuan, K. Corscadden, C. (Charles) Xu, and Q. (Sophia) He, 'Hydrothermal liquefaction of spent coffee grounds in water medium for bio-oil production', *Biomass Bioenergy*, vol. 86, pp. 191–198, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.biombioe.2016.02.005.
- [78] Ž. Knez, M. K. Hrnčič, M. Čolnik, and M. Škerget, 'Chemicals and value added compounds from biomass using sub- and supercritical water', *J. Supercrit. Fluids*, vol. 133, pp. 591–602, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.supflu.2017.08.011.
- [79] C. Fritsch *et al.*, 'Processing, Valorization and Application of Bio-Waste Derived Compounds from Potato, Tomato, Olive and Cereals: A Review', *Sustainability*, vol. 9, no. 8, Art. no. 8, Aug. 2017, doi: 10.3390/su9081492.
- [80] R. Posmanik *et al.*, 'Acid and Alkali Catalyzed Hydrothermal Liquefaction of Dairy Manure Digestate and Food Waste', *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 2, Art. no. 2, Feb. 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b04359.
- [81] A. Dimitriadis and S. Bezergianni, 'Hydrothermal liquefaction of various biomass and waste feedstocks for biocrude production: A state of the art review', *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 68, pp. 113–125, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.09.120.
- [82] M. R. P. E, J. Williams, P. Halberstadt, D. S, and D. T. Adams, *Solid Waste*. .
- [83] D. C. Elliott, 'Analysis and Comparison of Products from Wood Liquefaction', in *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, R. P. Overend, T. A. Milne, and L. K. Mudge, Eds. Dordrecht: Springer Netherlands, 1985, pp. 1003–1018.

- [84] F. Goudriaan and D. G. R. Peferoen, 'Liquid fuels from biomass via a hydrothermal process', *Chem. Eng. Sci.*, vol. 45, no. 8, Art. no. 8, Jan. 1990, doi: 10.1016/0009-2509(90)80164-A.
- [85] C. Jazrawi, P. Biller, A. B. Ross, A. Montoya, T. Maschmeyer, and B. S. Haynes, 'Pilot plant testing of continuous hydrothermal liquefaction of microalgae', *Algal Res.*, vol. 2, no. 3, Art. no. 3, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.algal.2013.04.006.
- [86] S. S. Toor, L. Rosendahl, M. P. Nielsen, M. Glasius, A. Rudolf, and S. B. Iversen, 'Continuous production of bio-oil by catalytic liquefaction from wet distiller's grain with solubles (WDGS) from bio-ethanol production', *Biomass Bioenergy*, vol. 36, pp. 327–332, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.10.044.
- [87] D. C. Elliott *et al.*, 'Process development for hydrothermal liquefaction of algae feedstocks in a continuous-flow reactor', *Algal Res.*, vol. 2, no. 4, Art. no. 4, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.algal.2013.08.005.
- [88] C. U. Jensen, J. K. R. Guerrero, S. Karatzos, G. Olofsson, and S. B. Iversen, 'Fundamentals of HydrofactionTM: Renewable crude oil from woody biomass', *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 7, no. 4, Art. no. 4, Dec. 2017, doi: 10.1007/s13399-017-0248-8.
- [89] P. M. Molton, A. G. Fassbender, and M. D. Brown, 'Stors: the sludge-to-oil reactor system', Pacific Northwest Lab., Richland, WA (USA), PB-86-175684/XAB, Mar. 1986. Accessed: Dec. 12, 2020. [Online]. Available: <https://www.osti.gov/biblio/5832506>.
- [90] C. Figueroa, 'LBL Continuous biomass liquefaction process engineering Unit (PEU)', Nov. 1979, Accessed: Apr. 20, 2018. [Online]. Available: <https://escholarship.org/uc/item/1jx7n7sb>.
- [91] Y. Zhu, M. J. Bidy, S. B. Jones, D. C. Elliott, and A. J. Schmidt, 'Techno-economic analysis of liquid fuel production from woody biomass via hydrothermal liquefaction (HTL) and upgrading', *Appl. Energy*, vol. 129, pp. 384–394, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.03.053.
- [92] A. J. Mørup *et al.*, 'Construction and Commissioning of a Continuous Reactor for Hydrothermal Liquefaction', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 22, Art. no. 22, Jun. 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b00683.
- [93] S. S. Toor, L. Rosendahl, and A. Rudolf, 'Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies', *Energy*, vol. 36, no. 5, Art. no. 5, May 2011, doi: 10.1016/j.energy.2011.03.013.
- [94] A. R. Suesse, G. A. Norton, and J. (Hans) van Leeuwen, 'Pilot-Scale Continuous-Flow Hydrothermal Liquefaction of Filamentous Fungi', *Energy Fuels*, vol. 30, no. 9, Art. no. 9, Sep. 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b01229.
- [95] C. Figueroa, L. L. Schaleger, and H. G. Davis, 'LBL Continuous Bench-scale liquefaction unit, operation and results', Dec. 1981, Accessed: Apr. 20, 2018. [Online]. Available: <https://escholarship.org/uc/item/9jr8d0wd>.
- [96] E. J. Berglin, C. W. Enderlin, and A. J. Schmidt, 'Review and assessment of commercial vendors/options for feeding and pumping biomass slurries for hydrothermal liquefaction', Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Richland, WA (US), 2012.
- [97] T. H. Pedersen *et al.*, 'Continuous hydrothermal co-liquefaction of aspen wood and glycerol with water phase recirculation', *Appl. Energy*, vol. 162, pp. 1034–1041, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.10.165.
- [98] L. J. Snowden-Swan *et al.*, 'Hydrothermal Liquefaction and Upgrading of Municipal Wastewater Treatment Plant Sludge: A Preliminary Techno-Economic Analysis', PNNL--25464, 1258731, Jun. 2016. doi: 10.2172/1258731.
- [99] S. B. Jones *et al.*, 'Process Design and Economics for the Conversion of Algal Biomass to Hydrocarbons: Whole Algae Hydrothermal Liquefaction and Upgrading', PNNL--23227, 1126336, Mar. 2014. doi: 10.2172/1126336.
- [100] S. Jones, P. Meyer, L. Snowden-Swan, A. Padmaperuma, and P. N. N. Laboratory, 'Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbon Fuels: Fast Pyrolysis and Hydrotreating Bio-oil Pathway', p. 97.

- [101] F. Dembiermont and S. Mäder, 'Entreprise Temoins, Réduction et recyclage des déchets', p. 2.
- [102] B. Antoniazzi, 'Une économie grâce au tri des déchets et à l'utilisation de compacteurs', p. 2.
- [103] F. Bouchez, 'Une presse qui réduit le tonnage des déchets végétaux de 25 %', p. 2.
- [104] ADEME, 'Une optimisation qui génère des économies, entreprise Entremont'. Accessed: Nov. 23, 2020. [Online]. Available: http://multimedia.ademe.fr/catalogues/fiches-entreprises/Fiche_Entremont_2_vf.pdf.
- [105] ADEME, 'Mise en place du tri pour une meilleur valorisation, entreprise Cochonou'. Accessed: Nov. 23, 2020. [Online]. Available: http://multimedia.ademe.fr/catalogues/fiches-entreprises/Fiche_Cochonou_vf.pdf.
- [106] X. Meignan, 'Elargir le recyclage à d'autres petites sources de déchets', p. 2.
- [107] ADEME, 'Une meilleure valorisation, plus économique, entreprise McKey'. Accessed: Nov. 23, 2020. [Online]. Available: http://multimedia.ademe.fr/catalogues/fiches-entreprises/Fiche_McKey%202_vf.pdf.
- [108] A. Hocquard, 'Une implication du personnel qui permet la réduction des coûts DIB', p. 2.
- [109] L. T. Funkenbusch *et al.*, 'Technoeconomic assessment of hydrothermal liquefaction oil from lignin with catalytic upgrading for renewable fuel and chemical production', *WIREs Energy Environ.*, vol. 8, no. 1, Art. no. 1, 2019, doi: 10.1002/wene.319.
- [110] Y. Nie and X. T. Bi, 'Techno-economic assessment of transportation biofuels from hydrothermal liquefaction of forest residues in British Columbia', *Energy*, vol. 153, pp. 464–475, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.energy.2018.04.057.
- [111] B. H. Y. Ong, T. G. Walmsley, M. J. Atkins, and M. R. W. Walmsley, 'Hydrothermal liquefaction of Radiata Pine with Kraft black liquor for integrated biofuel production', *J. Clean. Prod.*, vol. 199, pp. 737–750, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.07.218.
- [112] S. Gonzalez-Garcia, B. Gullón, and M. T. Moreira, 'Environmental assessment of biorefinery processes for the valorization of lignocellulosic wastes into oligosaccharides', *J. Clean. Prod.*, vol. 172, pp. 4066–4073, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.02.164.
- [113] M. Magdeldin, T. Kohl, and M. Järvinen, 'Techno-economic Assessment of Integrated Hydrothermal Liquefaction and Combined Heat and Power Production from Lignocellulose Residues', *J. Sustain. Dev. Energy Water Environ. Syst.*, vol. 6, no. 1, Art. no. 1, Mar. 2017, doi: 10.13044/j.sdewes.d5.0177.
- [114] M. Magdeldin, T. Kohl, and M. Järvinen, 'Techno-economic assessment of the by-products contribution from non-catalytic hydrothermal liquefaction of lignocellulose residues', *Energy*, vol. 137, pp. 679–695, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.06.166.
- [115] J. R. Cruce and J. C. Quinn, 'Economic viability of multiple algal biorefining pathways and the impact of public policies', *Appl. Energy*, vol. 233–234, pp. 735–746, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.10.046.
- [116] A. M. Hise *et al.*, 'Evaluating the relative impacts of operational and financial factors on the competitiveness of an algal biofuel production facility', *Bioresour. Technol.*, vol. 220, pp. 271–281, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.08.050.
- [117] C. Hognon, F. Delrue, and G. Boissonnet, 'Energetic and economic evaluation of *Chlamydomonas reinhardtii* hydrothermal liquefaction and pyrolysis through thermochemical models', *Energy*, vol. 93, pp. 31–40, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.energy.2015.09.021.
- [118] C. M. Beal *et al.*, 'Algal biofuel production for fuels and feed in a 100-ha facility: A comprehensive techno-economic analysis and life cycle assessment', *Algal Res.*, vol. 10, pp. 266–279, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.algal.2015.04.017.
- [119] Y. Li *et al.*, 'Demonstration and Evaluation of Hybrid Microalgae Aqueous Conversion Systems for Biofuel Production', *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 6, Art. no. 6, Mar. 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b05741.
- [120] L. Ou, R. Thilakarathne, R. C. Brown, and M. M. Wright, 'Techno-economic analysis of transportation fuels from defatted microalgae via hydrothermal liquefaction and hydroprocessing', *Biomass Bioenergy*, vol. 72, pp. 45–54, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.biombioe.2014.11.018.

- [121] T. X. Do, R. Mujahid, H. S. Lim, J.-K. Kim, Y.-I. Lim, and J. Kim, 'Techno-economic analysis of bio heavy-oil production from sewage sludge using supercritical and subcritical water', *Renew. Energy*, vol. 151, pp. 30–42, May 2020, doi: 10.1016/j.renene.2019.10.138.
- [122] H. M. Summers *et al.*, 'Techno-economic feasibility and life cycle assessment of dairy effluent to renewable diesel via hydrothermal liquefaction', *Bioresour. Technol.*, vol. 196, pp. 431–440, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.07.077.
- [123] G. Haarlemmer, M. Briand, A. Roubaud, J. Roussely, and M. Déniel, 'Economic evaluation of a hydrothermal process', *Detritus*, vol. In Press, no. 1, Art. no. 1, 2018, doi: 10.31025/2611-4135/2018.13695.
- [124] M. Kumar, A. O. Oyedun, and A. Kumar, 'Hydrothermal liquefaction of biomass for the production of diluents for bitumen transport', *Biofuels Bioprod. Biorefining*, vol. 11, no. 5, Art. no. 5, Sep. 2017, doi: 10.1002/bbb.1787.
- [125] S. D. Davidson, J. A. Lopez-Ruiz, Y. Zhu, A. R. Cooper, K. O. Albrecht, and R. A. Dagle, 'Strategies To Valorize the Hydrothermal Liquefaction-Derived Aqueous Phase into Fuels and Chemicals', *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 24, Art. no. 24, Dec. 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b05308.
- [126] A. Juneja, G. S. Murthy, and 1 Biological and Ecological Engineering, Oregon State University, Corvallis OR 97331, USA, 'Evaluating the potential of renewable diesel production from algae cultured on wastewater: techno-economic analysis and life cycle assessment', *AIMS Energy*, vol. 5, no. 2, pp. 239–257, 2017, doi: 10.3934/energy.2017.2.239.
- [127] K. O. Albrecht *et al.*, 'Impact of heterotrophically stressed algae for biofuel production via hydrothermal liquefaction and catalytic hydrotreating in continuous-flow reactors', *Algal Res.*, vol. 14, pp. 17–27, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.algal.2015.12.008.
- [128] B. Maddi *et al.*, 'Quantitative Characterization of Aqueous Byproducts from Hydrothermal Liquefaction of Municipal Wastes, Food Industry Wastes, and Biomass Grown on Waste', *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 3, Art. no. 3, Mar. 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b02367.
- [129] E. Panisko, T. Wietsma, T. Lemmon, K. Albrecht, and D. Howe, 'Characterization of the aqueous fractions from hydrotreatment and hydrothermal liquefaction of lignocellulosic feedstocks', *Biomass Bioenergy*, vol. 74, pp. 162–171, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.biombioe.2015.01.011.
- [130] D.C.Eliott, 'Evaluation of wastewater treatment Requirements for thermochemical biomass liquefaction'. Accessed: Apr. 27, 2020. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/docs/legosti/old/4715.pdf>.
- [131] H. Djelal, M. Rigail, and L. Boyer, 'Les effluents industriels et leur traitement', *Manag. Avenir*, vol. n° 20, no. 6, pp. 275–288, 2008.
- [132] 'Autorisation de rejets aux réseaux publics d'eaux usées non domestiques'. Accessed: Apr. 26, 2020. [Online]. Available: <http://www.fna.fr/Portals/0/documents/Resume%20des%20obligations%20de%20rejets%20d%20eau%20usee.pdf>.
- [133] 'Qu'est-ce que la DCO ?', *Air Liquide France Industrie*, Nov. 07, 2019. <https://industrie.airliquide.fr/quest-ce-que-dco> (accessed Apr. 29, 2020).
- [134] BeCloud.com, 'Normes de rejet des effluents industriels'. <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/quelles-eaux-a-traiter-pourquoi/les-effluents-industriels/normes-de-rejet> (accessed Apr. 26, 2020).
- [135] 'Phénol - Société Chimique de France'. <http://www.societechimiquedefrance.fr/Phenol.html> (accessed Apr. 29, 2020).
- [136] 'Acide acétique - Société Chimique de France'. <http://www.societechimiquedefrance.fr/Acide-acetique.html> (accessed Apr. 29, 2020).
- [137] Y. Higashio and T. Shoji, 'Heterocyclic compounds such as pyrrole, pyridines, pyrrolidine, piperidine, indole, imidazol and pyrazines', *Appl. Catal. Gen.*, vol. 260, no. 2, pp. 251–259, Apr. 2004, doi: 10.1016/S0926-860X(03)00197-2.

- [138] 'Valorization of hydrothermal liquefaction aqueous phase: pathways towards commercial viability', *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 77, p. 100819, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.pecs.2019.100819.
- [139] R. Posmanik, R. A. Labatut, A. H. Kim, J. G. Usack, J. W. Tester, and L. T. Angenent, 'Coupling hydrothermal liquefaction and anaerobic digestion for energy valorization from model biomass feedstocks', *Bioresour. Technol.*, vol. 233, pp. 134–143, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.02.095.
- [140] L. Yang *et al.*, 'Improve the biodegradability of post-hydrothermal liquefaction wastewater with ozone: conversion of phenols and N-heterocyclic compounds', *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.*, vol. 2017, no. 1, pp. 248–255, Apr. 2017, doi: 10.2166/wst.2018.108.
- [141] L. N. Jayakody *et al.*, 'Thermochemical wastewater valorization via enhanced microbial toxicity tolerance', *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 6, pp. 1625–1638, Jun. 2018, doi: 10.1039/C8EE00460A.
- [142] R. Cherad, J. A. Onwudili, P. Biller, P. T. Williams, and A. B. Ross, 'Hydrogen production from the catalytic supercritical water gasification of process water generated from hydrothermal liquefaction of microalgae', *Fuel*, vol. 166, pp. 24–28, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2015.10.088.
- [143] J. Watson, B. Si, H. Li, Z. Liu, and Y. Zhang, 'Influence of catalysts on hydrogen production from wastewater generated from the HTL of human feces via catalytic hydrothermal gasification', *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, no. 32, pp. 20503–20511, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.083.
- [144] pubmeddev and M. P. al et, 'Bench-Scale Evaluation of Hydrothermal Processing Technology for Conversion of Wastewater Solids to Fuels. - PubMed - NCBI'. [https://ist.cea.fr/f5-w-68747470733a2f2f777772e6e6362692e6e6c6d2e6e69682e676f76\\$\\$/pubmed/30188275](https://ist.cea.fr/f5-w-68747470733a2f2f777772e6e6362692e6e6c6d2e6e69682e676f76$$/pubmed/30188275) (accessed Apr. 29, 2020).
- [145] D. C. Elliott, A. J. Schmidt, T. R. Hart, and J. M. Billing, 'Conversion of a wet waste feedstock to biocrude by hydrothermal processing in a continuous-flow reactor: grape pomace', *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 7, no. 4, pp. 455–465, Dec. 2017, doi: 10.1007/s13399-017-0264-8.
- [146] T. H. Pedersen, N. H. Hansen, O. M. Pérez, D. E. V. Cabezas, and L. A. Rosendahl, 'Renewable hydrocarbon fuels from hydrothermal liquefaction: A techno-economic analysis', *Biofuels Bioprod. Biorefining*, vol. 12, no. 2, Art. no. 2, 2018, doi: 10.1002/bbb.1831.
- [147] 'Effect of Aqueous Phase Recycling in Continuous Hydrothermal Liquefaction - Industrial & Engineering Chemistry Research (ACS Publications)', Aug. 08, 2018. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.iecr.6b03414> (accessed Aug. 08, 2018).
- [148] Y. He, X. Li, X. Xue, M. S. Swita, A. J. Schmidt, and B. Yang, 'Biological conversion of the aqueous wastes from hydrothermal liquefaction of algae and pine wood by Rhodococci', *Bioresour. Technol.*, vol. 224, pp. 457–464, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2016.10.059.
- [149] Y. Zhu, S. B. Jones, A. J. Schmidt, K. O. Albrecht, S. J. Edmundson, and D. B. Anderson, 'Techno-Economic Analysis of Alternative Aqueous Phase Treatment Methods for Microalgae Hydrothermal Liquefaction and Biocrude Upgrading System', *Algal Res.*, vol. 39, Art. no. PNNL-SA-137970, May 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101467>.
- [150] M. Sasaki, Z. Fang, Y. Fukushima, T. Adschiri, and K. Arai, 'Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 8, Art. no. 8, Aug. 2000, doi: 10.1021/ie990690j.
- [151] L. K. Tolonen *et al.*, 'Structural Changes in Microcrystalline Cellulose in Subcritical Water Treatment', *Biomacromolecules*, vol. 12, no. 7, pp. 2544–2551, Jul. 2011, doi: 10.1021/bm200351y.
- [152] K. Mochizuki, A. Sakoda, and M. Suzuki, 'Measurement of the hydrothermal reaction rate of cellulose using novel liquid-phase thermogravimetry', *Thermochim. Acta - THERMOCHIM ACTA*, vol. 348, pp. 69–76, Apr. 2000, doi: 10.1016/S0040-6031(99)00451-7.

- [153] W. Yang, T. Shimanouchi, S. Wu, and Y. Kimura, 'Investigation of the Degradation Kinetic Parameters and Structure Changes of Microcrystalline Cellulose in Subcritical Water', *Energy Fuels*, p. 7, 2014.
- [154] C. Schacht, C. Zetzl, and G. Brunner, 'From plant materials to ethanol by means of supercritical fluid technology', *J. Supercrit. Fluids*, vol. 46, no. 3, pp. 299–321, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.supflu.2008.01.018.
- [155] M. Sasaki, T. Adschiri, and K. Arai, 'Kinetics of cellulose conversion at 25 MPa in sub- and supercritical water', *AIChE J.*, vol. 50, no. 1, Art. no. 1, Jan. 2004, doi: 10.1002/aic.10018.
- [156] W. Mok, M. J. Antal, and G. Várhegyi, 'Productive and parasitic pathways in dilute acid-catalyzed hydrolysis of cellulose', 1992, doi: 10.1021/IE00001A014.
- [157] R. Abdullah, K. Ueda, and S. Saka, 'Hydrothermal decomposition of various crystalline celluloses as treated by semi-flow hot-compressed water', *J. Wood Sci.*, vol. 60, no. 4, pp. 278–286, Aug. 2014, doi: 10.1007/s10086-014-1401-7.
- [158] K. Mochizuki, A. Sakoda, and M. Suzuki, 'Measurement of the hydrothermal reaction rate of cellulose using novel liquid-phase thermogravimetry', *Thermochim. Acta*, vol. 348, no. 1, Art. no. 1, Apr. 2000, doi: 10.1016/S0040-6031(99)00451-7.
- [159] M. Sasaki *et al.*, 'Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water', *J. Supercrit. Fluids*, vol. 13, no. 1, Art. no. 1, Jun. 1998, doi: 10.1016/S0896-8446(98)00060-6.
- [160] Q. Xiang, Y. Y. Lee, P. O. Pettersson, and R. W. Torget, 'Heterogeneous aspects of acid hydrolysis of α -cellulose', *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 107, no. 1, pp. 505–514, Mar. 2003, doi: 10.1385/ABAB:107:1-3:505.
- [161] C. Schädel, A. Blöchl, A. Richter, and G. Hoch, 'Quantification and monosaccharide composition of hemicelluloses from different plant functional types', *Plant Physiol. Biochem.*, vol. 48, no. 1, Art. no. 1, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.plaphy.2009.09.008.
- [162] A. Mittal, S. G. Chatterjee, G. M. Scott, and T. E. Amidon, 'Modeling xylan solubilization during autohydrolysis of sugar maple and aspen wood chips: Reaction kinetics and mass transfer', *Chem. Eng. Sci.*, vol. 64, no. 13, Art. no. 13, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.ces.2009.03.011.
- [163] D. Nabarlitz, X. Farriol, and D. Montané, 'Kinetic Modeling of the Autohydrolysis of Lignocellulosic Biomass for the Production of Hemicellulose-Derived Oligosaccharides', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 15, Art. no. 15, Jul. 2004, doi: 10.1021/ie034238i.
- [164] H. Grénman, 'Kinetics of Aqueous Extraction of Hemicelluloses from Spruce in an Intensified Reactor System', *Ind Eng Chem Res*, p. 11, 2011.
- [165] G. Garrote, H. Domínguez, and J. C. Parajó, 'Kinetic modelling of corncob autohydrolysis', *Process Biochem.*, vol. 36, no. 6, Art. no. 6, Jan. 2001, doi: 10.1016/S0032-9592(00)00253-3.
- [166] M. Ravber, 'Hydrothermal Degradation of Fats, Carbohydrates and Proteins in Sunflower Seeds after Treatment with Subcritical Water', *Chem. Biochem. Eng. Q.*, vol. 29, no. 3, Art. no. 3, Oct. 2015, doi: 10.15255/CABEQ.2015.2193.
- [167] A. L. Milliren, J. C. Wissinger, V. Gottumukala, and C. A. Schall, 'Kinetics of soybean oil hydrolysis in subcritical water', *Fuel*, vol. 108, pp. 277–281, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2012.12.068.
- [168] R. Alenezi, G. A. Leeke, R. C. D. Santos, and A. R. Khan, 'Hydrolysis kinetics of sunflower oil under subcritical water conditions', *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 87, no. 6, Art. no. 6, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.cherd.2008.12.009.
- [169] J. Bian, 'Fatty acid decarboxylation reaction kinetics and pathway of co-conversion with amino acid on supported iron oxide catalysts', *RSC Adv.*, p. 9, 2017.
- [170] T. Robin, J. M. Jones, and A. B. Ross, 'Catalytic hydrothermal processing of lipids using metal doped zeolites', *Biomass Bioenergy*, vol. 98, pp. 26–36, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.biombioe.2017.01.012.
- [171] 'Activated Carbons for Hydrothermal Decarboxylation of Fatty Acids | ACS Catalysis'. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cs1001306> (accessed Oct. 19, 2020).

- [172] T. Rogalinski, K. Liu, T. Albrecht, and G. Brunner, 'Hydrolysis kinetics of biopolymers in subcritical water', *J. Supercrit. Fluids*, vol. 46, no. 3, Art. no. 3, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.supflu.2007.09.037.
- [173] W. Abdelmoez and H. Yoshida, 'Production of Amino and Organic Acids from Protein Using Sub-Critical Water Technology', *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 11, no. 1, pp. 369–384, Jun. 2013, doi: 10.1515/ijcre-2013-0017.
- [174] L. Luo, J. D. Sheehan, L. Dai, and P. E. Savage, 'Products and Kinetics for Isothermal Hydrothermal Liquefaction of Soy Protein Concentrate', *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 5, Art. no. 5, May 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b00226.
- [175] J. D. Sheehan and P. E. Savage, 'Products, Pathways, and Kinetics for the Fast Hydrothermal Liquefaction of Soy Protein Isolate', *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 12, Art. no. 12, Dec. 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b01857.
- [176] J. Li and T. B. Brill, 'Spectroscopy of Hydrothermal Reactions 25: Kinetics of the Decarboxylation of Protein Amino Acids and the Effect of Side Chains on Hydrothermal Stability', *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, no. 31, pp. 5987–5992, Aug. 2003, doi: 10.1021/jp0224766.
- [177] R. Obeid, D. M. Lewis, N. Smith, T. Hall, and P. van Eyk, 'Reaction kinetics and characterisation of species in renewable crude from hydrothermal liquefaction of monomers to represent organic fractions of biomass feedstocks', *Chem. Eng. J.*, vol. 389, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124397.
- [178] K. Okuda, S. Ohara, M. Umetsu, S. Takami, and T. Adschiri, 'Disassembly of lignin and chemical recovery in supercritical water and p-cresol mixture: Studies on lignin model compounds', *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 6, Art. no. 6, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.03.062.
- [179] T. L.-K. Yong and Y. Matsumura, 'Kinetic Analysis of Lignin Hydrothermal Conversion in Sub- and Supercritical Water', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 16, Art. no. 16, Apr. 2013, doi: 10.1021/ie400600x.
- [180] Wahyudiono, M. Sasaki, and M. Goto, 'Conversion of biomass model compound under hydrothermal conditions using batch reactor', *Fuel*, vol. 88, no. 9, pp. 1656–1664, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.fuel.2009.02.028.
- [181] J. Barbier *et al.*, 'Hydrothermal conversion of lignin compounds. A detailed study of fragmentation and condensation reaction pathways', *Biomass Bioenergy*, vol. 46, pp. 479–491, 2012, doi: 10.1016/j.biombioe.2012.07.011.
- [182] E. I. Kozliak *et al.*, 'Thermal Liquefaction of Lignin to Aromatics: Efficiency, Selectivity, and Product Analysis', *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 10, Art. no. 10, Oct. 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b01046.
- [183] L. Yan *et al.*, 'Liquefaction of lignin in hot-compressed water to phenolic feedstock for the synthesis of phenol-formaldehyde resins', *Compos. Part B Eng.*, vol. 112, pp. 8–14, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.compositesb.2016.10.094.
- [184] N. Abad-Fernández, E. Pérez, Á. Martín, and M. J. Cocero, 'Kraft lignin depolymerisation in sub- and supercritical water using ultrafast continuous reactors. Optimization and reaction kinetics', *J. Supercrit. Fluids*, vol. 165, p. 104940, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.supflu.2020.104940.
- [185] N. Abad-Fernández, E. Pérez, and M. J. Cocero, 'Aromatics from lignin through ultrafast reactions in water', *Green Chem.*, vol. 21, no. 6, Art. no. 6, 2019, doi: 10.1039/C8GC03989E.
- [186] S. Liu *et al.*, 'Oxidative cleavage of β -O-4 bonds in lignin model compounds with a single-atom Co catalyst', *Green Chem.*, vol. 21, no. 8, pp. 1974–1981, Apr. 2019, doi: 10.1039/C9GC00293F.
- [187] B. Zhang, H. Huang, and S. Ramaswamy, 'Reaction Kinetics of the Hydrothermal Treatment of Lignin', *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 147, pp. 119–31, Apr. 2008, doi: 10.1007/s12010-007-8070-6.

- [188] P. Biller and A. B. Ross, 'Potential yields and properties of oil from the hydrothermal liquefaction of microalgae with different biochemical content', *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 1, pp. 215–225, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.06.028.
- [189] Y. Li, S. Leow, A. C. Fedders, B. K. Sharma, J. S. Guest, and T. J. Strathmann, 'Quantitative multiphase model for hydrothermal liquefaction of algal biomass', *Green Chem.*, vol. 19, no. 4, Art. no. 4, 2017, doi: 10.1039/C6GC03294J.
- [190] L. Qian, S. Wang, and P. E. Savage, 'Fast and isothermal hydrothermal liquefaction of sludge at different severities: Reaction products, pathways, and kinetics', *Appl. Energy*, vol. 260, p. 114312, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.114312.
- [191] D. C. Hietala, J. L. Faeth, and P. E. Savage, 'A quantitative kinetic model for the fast and isothermal hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp.', *Bioresour. Technol.*, vol. 214, pp. 102–111, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.04.067.
- [192] P. J. Valdez, V. J. Tocco, and P. E. Savage, 'A general kinetic model for the hydrothermal liquefaction of microalgae', *Bioresour. Technol.*, vol. 163, pp. 123–127, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.04.013.
- [193] A. Palomino, L. C. Montenegro-Ruíz, and R. D. Godoy-Silva, 'Evaluation of yield-predictive models of biocrude from hydrothermal liquefaction of microalgae', *Algal Res.*, vol. 44, p. 101669, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.algal.2019.101669.
- [194] T. K. Vo, S.-S. Kim, H. V. Ly, E. Y. Lee, C.-G. Lee, and J. Kim, 'A general reaction network and kinetic model of the hydrothermal liquefaction of microalgae *Tetraselmis* sp.', *Bioresour. Technol.*, vol. 241, pp. 610–619, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.05.186.
- [195] N. D. Berge, K. S. Ro, J. Mao, J. R. V. Flora, M. A. Chappell, and S. Bae, 'Hydrothermal Carbonization of Municipal Waste Streams', *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 13, Art. no. 13, Jul. 2011, doi: 10.1021/es2004528.
- [196] C. A. Cuvilas, E. Kantarelis, and W. Yang, 'The Impact of a Mild Sub-Critical Hydrothermal Carbonization Pretreatment on Umbila Wood. A Mass and Energy Balance Perspective', *Energies*, vol. 8, no. 3, Art. no. 3, Mar. 2015, doi: 10.3390/en8032165.
- [197] M. Pecchi, D. Basso, F. Patuzzi, and M. Baratieri, 'Effect of water formation on the reaction enthalpy of the hydrothermal carbonization process', Oct. 2019, Accessed: Oct. 22, 2019. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/334537169_Effect_of_water_formation_on_the_reaction_enthalpy_of_the_hydrothermal_carbonization_process.
- [198] M. Pecchi, F. Patuzzi, D. Basso, and M. Baratieri, 'Enthalpy change during hydrothermal carbonization of biomass: a critical review', *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 141, no. 4, pp. 1251–1262, Aug. 2020, doi: 10.1007/s10973-019-09117-4.
- [199] 'ISO 11357-1:2016', *ISO*.
<https://www.iso.org/cms/render/live/fr/sites/isoorg/contents/data/standard/07/00/70024.html> (accessed Apr. 15, 2020).
- [200] G. Kaletunç, *Calorimetry in Food Processing: Analysis and Design of Food Systems*. John Wiley & Sons, 2009.
- [201] A. Funke and F. Ziegler, 'Heat of reaction measurements for hydrothermal carbonization of biomass', *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 16, pp. 7595–7598, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.05.016.
- [202] M. Pecchi, F. Patuzzi, V. Benedetti, R. Di Maggio, and M. Baratieri, 'Thermodynamics of hydrothermal carbonization: Assessment of the heat release profile and process enthalpy change', *Fuel Process. Technol.*, vol. 197, p. 106206, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.fuproc.2019.106206.
- [203] R. Ibbett, S. Gaddipati, and G. Tucker, 'In-situ studies of hydrothermal reactions of lignocellulosic biomass using high-pressure differential scanning calorimetry', *Biomass Bioenergy*, vol. 121, pp. 48–55, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.biombioe.2018.12.006.
- [204] A. Raemy and T. F. Schweizer, 'Thermal behaviour of carbohydrates studied by heat flow calorimetry', *J. Therm. Anal.*, vol. 28, no. 1, Art. no. 1, Sep. 1983, doi: 10.1007/BF02105282.

- [205] F. Merzari, M. Lucian, M. Volpe, G. Andreottola, and L. Fiori, 'Hydrothermal carbonization of biomass: Design of a bench-Scale reactor for evaluating the heat of reaction', *Chem. Eng. Trans.*, vol. 65, pp. 43–48, 2018.
- [206] F. Goudriaan *et al.*, 'Thermal Efficiency of the HTU® Process for Biomass Liquefaction', in *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, A. V. Bridgwater, Ed. Oxford, UK: Blackwell Science Ltd, 2001, pp. 1312–1325.
- [207] 'ISO 18134-2:2017', *ISO*.
<https://www.iso.org/cms/render/live/fr/sites/isoorg/contents/data/standard/07/15/71536.html> (accessed Apr. 11, 2020).
- [208] 'NF V18-101 - Octobre 1977'. <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-v18-101/aliments-des-animaux-dosage-des-cendres-brutes/article/730764/fa011757> (accessed Apr. 11, 2020).
- [209] 'NF EN 15104 - Août 2011'. <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-en-15104/biocombustibles-solides-determination-de-la-teneur-totale-en-carbone-hydrogene-et-azote-methodes-instrumentales/article/649951/fa166333> (accessed Apr. 11, 2020).
- [210] 'NF ISO 6492 - Mars 2011'. <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-iso-6492/aliments-des-animaux-determination-de-la-teneur-en-matiere-grasse/article/748031/fa169304> (accessed Apr. 11, 2020).
- [211] 'NF V18-122 - Octobre 2013'. <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-v18-122/aliments-des-animaux-determination-sequentielle-des-constituants-parietaux-methode-par-traitement-aux-detergents-neutre-et-acide/article/809201/fa179829> (accessed Apr. 11, 2020).
- [212] 'Base de données chaleur spécifique (ou capacité thermique massique) | Plus de mille matériaux répertoriés', *THERMOCONCEPT*, Feb. 15, 2019. <https://www.thermoconcept-sarl.com/base-de-donnees-chaleur-specifique-ou-capacite-thermique/> (accessed May 06, 2020).
- [213] M. W. Chase, 'NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition', *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9*, pp. 1–1951, 1998.
- [214] J. H. Seinfeld and S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, 2016.
- [215] I. Dincer and M. A. Rosen, 'Exergy and Energy Analyses', in *Exergy*, Elsevier, 2013, pp. 21–30.
- [216] T. Sato, N. Kobayashi, Y. Itaya, and S. Mori, 'Development of Liquefaction Technique of Pulverized Ligneous Biomass Powder', p. 8.
- [217] S. Karagöz, T. Bhaskar, A. Muto, and Y. Sakata, 'Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment', *Fuel*, vol. 84, no. 7, pp. 875–884, May 2005, doi: 10.1016/j.fuel.2005.01.004.
- [218] B. de Caprariis, P. De Filippis, A. Petruccio, and M. Scarsella, 'Hydrothermal liquefaction of biomass: Influence of temperature and biomass composition on the bio-oil production', *Fuel*, vol. 208, pp. 618–625, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.07.054.
- [219] J. M. Jarvis, J. M. Billing, R. T. Hallen, A. J. Schmidt, and T. M. Schaub, 'Hydrothermal Liquefaction Biocrude Compositions Compared to Petroleum Crude and Shale Oil', *Energy Fuels*, vol. 31, no. 3, pp. 2896–2906, Mar. 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b03022.
- [220] R. L. Holliday, J. W. King, and G. R. List, 'Hydrolysis of Vegetable Oils in Sub- and Supercritical Water', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 3, Art. no. 3, Mar. 1997, doi: 10.1021/ie960668f.
- [221] 'LIPID MAPS® Lipidomics Gateway'.
<https://www.lipidmaps.org/resources/lipidweb/index.php?page=ms/methylesters.htm> (accessed Aug. 05, 2020).
- [222] M. Déniel, G. Haarlemmer, A. Roubaud, E. Weiss-Hortala, and J. Fages, 'Hydrothermal liquefaction of blackcurrant pomace and model molecules: understanding of reaction mechanisms', *Sustain. Energy Fuels*, vol. 1, no. 3, pp. 555–582, May 2017, doi: 10.1039/C6SE00065G.

- [223] R. Ren *et al.*, 'High yield bio-oil production by hydrothermal liquefaction of a hydrocarbon-rich microalgae and biocrude upgrading', *Carbon Resour. Convers.*, vol. 1, no. 2, pp. 153–159, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.crcon.2018.07.008.
- [224] J. Coates, 'Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach', in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, American Cancer Society, 2006.
- [225] A. M. Raspolli Galletti *et al.*, 'Midinfrared FT-IR as a Tool for Monitoring Herbaceous Biomass Composition and Its Conversion to Furfural', *Journal of Spectroscopy*, Mar. 04, 2015. <https://www.hindawi.com/journals/jspec/2015/719042/> (accessed Jun. 18, 2020).
- [226] B. Cantero-Tubilla, D. A. Cantero, C. M. Martinez, J. W. Tester, L. P. Walker, and R. Posmanik, 'Characterization of the solid products from hydrothermal liquefaction of waste feedstocks from food and agricultural industries', *J. Supercrit. Fluids*, vol. 133, pp. 665–673, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.supflu.2017.07.009.
- [227] 'Spectroscopie IRTF - Table absorption infra-rouge', Oct. 04, 2020. http://www.atomer.fr/1/1c_table_absorptions_infrarouge.html (accessed Oct. 04, 2020).
- [228] T. Minowa, F. Zhen, and T. Ogi, 'Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst', *J. Supercrit. Fluids*, vol. 13, no. 1, pp. 253–259, Jun. 1998, doi: 10.1016/S0896-8446(98)00059-X.
- [229] A. Gollakota and P. E. Savage, 'Fast and Isothermal Hydrothermal Liquefaction of Polysaccharide Feedstocks', *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 9, pp. 3762–3772, Mar. 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b06873.
- [230] D. Forchheim, bullet Ursel, U. Hornung, A. Kruse, and bullet Sutter, 'Kinetic Modelling of Hydrothermal Lignin Depolymerisation', *Waste Biomass Valorization*, vol. 5, Apr. 2014, doi: 10.1007/s12649-014-9307-6.
- [231] T. L.-K. Yong and M. Yukihiro, 'Kinetic Analysis of Guaiacol Conversion in Sub- and Supercritical Water', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 26, pp. 9048–9059, Jul. 2013, doi: 10.1021/ie4009748.
- [232] D. Forthomme, 'Ajustements d'équations non linéaires, un tutoriel avec des exemples MATLAB', *Developpez.com*. <http://damien-forthomme.developpez.com/tutoriels/matlab/ajustement-equations-non-lineaires/> (accessed Aug. 12, 2020).
- [233] M. Debacq, 'Génie de la Réaction Chimique : réacteurs homogènes', Conservatoire national des arts et métiers (CNAM), Cnam Paris, France, Feb. 2016.
- [234] Fogler and Gurmen, *Chemical Reaction Engineering: Fogler & Gurmen*. .
- [235] A. P. Torres and F. A. R. Oliveira, 'Residence time distribution studies in continuous thermal processing of liquid foods: a review', *J. Food Eng.*, vol. 36, no. 1, Art. no. 1, 1998.
- [236] S. A. Bahrani, 'Modification des propriétés physico-chimiques de l'amidon par procédés hydrothermiques: Contribution à l'étude des transferts couplés chaleur-masse', p. 236.
- [237] 'Hydrothermal Liquefaction of Loblolly Pine: Effects of Various Wastes on Produced Biocrude | ACS Omega'. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.8b00045> (accessed Jun. 20, 2020).
- [238] D. L. Barreiro, B. R. Gómez, U. Hornung, A. Kruse, and W. Prins, 'Hydrothermal Liquefaction of Microalgae in a Continuous Stirred-Tank Reactor', *Energy Fuels*, vol. 29, no. 10, Art. no. 10, Oct. 2015, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b02099.
- [239] J. L. Wagner, C. D. Le, V. P. Ting, and C. J. Chuck, 'Design and operation of an inexpensive, laboratory-scale, continuous hydrothermal liquefaction reactor for the conversion of microalgae produced during wastewater treatment', *Fuel Process. Technol.*, vol. 165, pp. 102–111, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.fuproc.2017.05.006.
- [240] Z. Q. Wu, S. Z. Wang, J. Zhao, L. Chen, and H. Y. Meng, 'Pyrolytic Behavior and Kinetic Analysis of Wheat Straw and Lignocellulosic Biomass Model Compound', *Adv. Mater. Res.*, vol. 860–863, pp. 550–554, Dec. 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.860-863.550.
- [241] Z. Xiong *et al.*, 'Effects of heating rate on the evolution of bio-oil during its pyrolysis', *Energy Convers. Manag.*, vol. 163, pp. 420–427, May 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.02.078.

- [242] A. Debdoubi, A. E. Amarti, E. Colacio, M. J. Blesa, and L. H. Hajjaj, 'The effect of heating rate on yields and compositions of oil products from esparto pyrolysis', *Int. J. Energy Res.*, vol. 30, no. 15, pp. 1243–1250, Dec. 2006, doi: 10.1002/er.1215.
- [243] W. Costanzo, U. Jena, R. Hilten, K. C. Das, and J. R. Kastner, 'Low temperature hydrothermal pretreatment of algae to reduce nitrogen heteroatoms and generate nutrient recycle streams', *Algal Res.*, vol. 12, pp. 377–387, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.algal.2015.09.019.
- [244] H. N. Lyckeskog, C. Mattsson, L. Olausson, S.-I. Andersson, L. Vamling, and H. Theliander, 'Thermal stability of low and high Mw fractions of bio-oil derived from lignin conversion in subcritical water', *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 7, no. 4, pp. 401–414, Dec. 2017, doi: 10.1007/s13399-016-0228-4.
- [245] T. F. Robin, 'Refinery ready bio-petroleum via novel catalytic hydrothermal processing of microalgae', p. 351.
- [246] 'Tables des enthalpies de formation standard $\Delta_f H^\circ$ (en kJ.mol⁻¹), enthalpie libre de formation standard, $\Delta_f G^\circ$ (en kJ.mol⁻¹), entropie standard, S_o (en J.K⁻¹.mol⁻¹), des corps purs à 298,15 K'. Accessed: May 06, 2020. [Online]. Available: http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/03/CHIM310B/pdf/chim310b_table1.pdf.
- [247] K. S. Kunihiya and H. Ogawa, 'Acid hydrolysis of cellulose in a differential scanning calorimeter', *J. Therm. Anal.*, vol. 30, no. 1, Art. no. 1, Jan. 1985, doi: 10.1007/BF02128114.
- [248] T. Tongtummachat, N. Akkarawatkhoosith, A. Kaewchada, and A. Jaree, 'Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural in a Microreactor', *Front. Chem.*, vol. 7, Jan. 2020, doi: 10.3389/fchem.2019.00951.
- [249] R. S. Assary, T. Kim, J. J. Low, J. Greeley, and L. A. Curtiss, 'Glucose and fructose to platform chemicals: understanding the thermodynamic landscapes of acid-catalysed reactions using high-level ab initio methods', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 48, pp. 16603–16611, Nov. 2012, doi: 10.1039/C2CP41842H.
- [250] S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, E. N. Stepurko, R. V. Ralys, D. H. Zaitsau, and A. Stark, 'Biomass-Derived Platform Chemicals: Thermodynamic Studies on the Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural into Bulk Intermediates', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 22, pp. 10087–10093, Nov. 2009, doi: 10.1021/ie901012g.
- [251] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, A. I. M. C. Lobo Ferreira, Q. Shi, B. F. Woodfield, and R. N. Goldberg, 'Thermochemistry of α -D-xylose(cr)', *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 58, pp. 20–28, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.jct.2012.09.028.
- [252] K. S.A, 'Thermodynamic properties of oxygen compounds. III. Benzaldehyde and furfural (2-furaldehyde)', *Thermochim. Acta*, vol. 12, pp. 432–437, 1975.
- [253] A. Demirbas, 'Higher heating values of lignin types from wood and non-wood lignocellulosic biomasses', *Energy Sources Part Recovery Util. Environ. Eff.*, vol. 39, no. 6, pp. 592–598, Mar. 2017, doi: 10.1080/15567036.2016.1248798.
- [254] J.-L. Wertz, 'LA LIGNINE', Nov. 2010. Accessed: Oct. 23, 2020. [Online]. Available: <http://www.valbiom.be/files/gallery/rapportlignine2411101294320328.pdf>.
- [255] A.-G. Martínez-Navarro, E. Orozco-Guareño, M.-J. Sánchez-Peña, E.-J. López-Naranjo, P. Muñiz-Mendoza, and L.-J. González-Ortiz, 'Heats of combustion representative of the carbohydrate mass contained in fruits, vegetables, or cereals', *Food Sci. Nutr.*, vol. 7, no. 9, pp. 3119–3127, 2019, doi: 10.1002/fsn3.1175.
- [256] E. M. Stuve, 'Energy - What are the Technical, Economic, and Political Implications of Meeting our Basic Energy Needs?', p. 35.
- [257] O. L. Paladines, J. T. Reid, A. Bensadoun, and B. D. H. Van Niekerk, 'Heat of Combustion Values of the Protein and Fat in the Body and Wool of Sheep', *J. Nutr.*, vol. 82, no. 1, pp. 145–149, Jan. 1964, doi: 10.1093/jn/82.1.145.
- [258] A. L. Merrill, *Energy value of foods*, Agricultural Research Service. United States department of agriculture, 1973.

- [259] W. F. Fassinou, 'Higher heating value (HHV) of vegetable oils, fats and biodiesels evaluation based on their pure fatty acids' HHV', *Energy*, vol. 45, no. 1, pp. 798–805, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.energy.2012.07.011.
- [260] *Chemical Engineering Design*. Elsevier, 2013.
- [261] 'AmsterCHEM - About us'. <https://www.amsterchem.com/aboutus.html> (accessed Dec. 05, 2020).
- [262] 'The Chemical Engineering Plant Cost Index - Chemical Engineering'. <https://www.chemengonline.com/pci-home> (accessed Nov. 16, 2020).
- [263] 'COMPARISON OF 316 AND 316L STAINLESS STEEL ALLOYS', 2012. <https://www.provan.ca/images/pdf/Alloy-SST-316-vs-316L-Guide.pdf> (accessed Nov. 16, 2020).
- [264] W. Stumm and J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd Edition. New York: Wiley–Blackwell, 1995.
- [265] 'BN-EG-UE109 Guide for Vessel Sizing'. <https://red-bag.com/engineering-guides/249-bn-eg-ue109-guide-for-vessel-sizing.html> (accessed Nov. 19, 2020).
- [266] R. Turton, Ed., *Analysis, synthesis, and design of chemical processes*, 5th edition. Boston: Prentice Hall, 2018.
- [267] 'Prix du baril - Le cours officiel du pétrole'. <https://prixdubaril.com/> (accessed Nov. 16, 2020).
- [268] ADEME, 'Le compostage'. Nov. 2015, Accessed: Dec. 06, 2020. [Online]. Available: <https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/fiche-technique-le-compostage-201511.pdf>.
- [269] C. Mancheron, 'Enquête sur les prix de l'incinération des déchets municipaux'. Nov. 2011, Accessed: Dec. 06, 2020. [Online]. Available: https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/82444_etude_incineration.pdf.

ANNEXE

ANNEXE 1 : Liste des figures

Figure 1 : Émissions de CO_2 (en million de tonnes) par combustible dans le monde en fonction du temps (d'après [3])	16
Figure 2 : Consommation d'énergie primaire par type d'énergie en France (d'après [4])	16
Figure 3: Production primaire d'énergie renouvelable par filière en France (d'après [4])	17
Figure 4 : Évolution du volume de résidus par secteur entre 2007 et 2016 (d'après [1])	20
Figure 5 : Production de déchets non dangereux par secteur d'industries agroalimentaires en 2016 (d'après [15]).....	24
Figure 6 : Monomères de la lignine	27
Figure 7 : Exemples d'acides aminés (d'après [18])	27
Figure 8 : Structure d'un triglycéride (R, R', R'' chaînes carbonées aliphatiques)	28
Figure 9 : Exemples d'acides gras (d'après [19])	28
Figure 10 : Évolution des propriétés de l'eau liquide avec la température (d'après Peterson et al.[16])	30
Figure 11 : Impact du prix de chaque voie de valorisation (d'après [149]).....	52
Figure 12: Représentation structurale de la lignine (adapté de [186])	59
Figure 13 : Méthodes de blanc pour les essais en DSC (d'après [198])	65
Figure 14 : Drêches de cassis	72
Figure 15 : Drêches de brasserie	72
Figure 16 : Distribution granulométrique des drêches	75
Figure 17 : Réacteur Batch (PARR Instrument).....	76
Figure 18 : Schéma de HYDROLIQ.....	77
Figure 19 : Photo de HYDROLIQ	77
Figure 20 : Principe de séparation des produits de liquéfaction hydrothermale (d'après [8])	80
Figure 21: Schéma sous HYSYS® afin de calculer l'énergie nécessaire à la chauffe de l'eau	82
Figure 22 : Programmation du four pour les analyses GC-MS	87
Figure 23 : Photo de l'un des mobiles (« spindles »)	90
Figure 24 : Evolution de la constante de Henry en fonction du pH (issue des travaux de Seinfeld et Pandits [214])	94
Figure 25 : Suivis de température lors de la chauffe des drêches de cassis	98
Figure 26 : Suivis de température lors de la chauffe des drêches de brasserie	98
Figure 27 : Pourcentages massiques de biohuile extractible des biocrudes (300 °C, 15 minutes)	99
Figure 28 : Biocrudes issus de la liquéfaction des drêches de cassis (en jaune, rapports des masses de biohuile et biochar)	100
Figure 29 : Biocrudes issus de la liquéfaction des drêches de brasserie (en jaune, rapports des masses de biohuile et biochar)	100
Figure 30 : Rendements des produits de liquéfaction des drêches de cassis (15 min).....	102
Figure 31 : Rendements des produits de liquéfaction des drêches de brasserie (15 min)	102
Figure 32 : Chromatogrammes GC-MS des biohuiles de liquéfaction des drêches de brasserie	104
Figure 33 : Chromatogrammes GC-MS des biohuiles de liquéfaction des drêches de cassis.....	104
Figure 34 : Familles de composés dans les biohuiles de liquéfaction des drêches de brasserie	104
Figure 35 : Familles de composés dans les biohuiles de liquéfaction des drêches de cassis	104
Figure 36 : Chromatogramme de la biohuile de liquéfaction des drêches de cassis (300 °C, 15min) après méthylation	106

Figure 37 : Spectres infrarouges des biochars (Drêches de cassis, 15 minutes de temps de palier)	107
Figure 38 : Spectres infrarouges des biochars (Drêches de brasserie, 15 minutes de temps de palier)	107
Figure 39 : Répartition du carbone entre les différents produits de liquéfaction des drêches de brasserie (15 min)	110
Figure 40 : Répartition du carbone entre les différents produits de liquéfaction des drêches de cassis (15 min)	110
Figure 41 : Diagramme Van Krevelen pour les biocrudes obtenus sous différentes températures (15 min)	111
Figure 42 : Rendements en biohuile issue de la liquéfaction des drêches de cassis. De gauche à droite : (0 - 15- 60 min)	114
Figure 43 : Rendements en biohuile issue de la liquéfaction des drêches de brasserie. De gauche à droite : (0- 15- 60 min)	114
Figure 44 : Rendements en gaz issu de la liquéfaction des drêches de cassis. De gauche à droite : (0- 15- 60 min)	116
Figure 45 : Rendements en gaz issu de la liquéfaction des drêches de brasserie. De gauche à droite : (0- 15- 60 min)	116
Figure 46 : Concentrations massiques de carbone dissout en phase aqueuse (Drêches de cassis)....	117
Figure 47 : Concentrations massiques de carbone dissout en phase aqueuse (Drêches de brasserie)	117
Figure 48 : Évolution de la composition des phases aqueuses des drêches de cassis (GC-MS)	118
Figure 49 : Évolution de la composition des phases aqueuses des drêches de brasserie (GC-MS)	118
Figure 50 : Schéma réactionnel simplifié des réactions	121
Figure 51 : Diagramme de parité pour les drêches de cassis (Δ) gaz. (\blacksquare) biochar. (\diamond) biohuile. (\bullet) phase aqueuse	127
Figure 52 : Diagramme de parité pour les drêches de (Δ) gaz. (\blacksquare) biochar. (\diamond) biohuile. (\bullet) phase aqueuse	127
Figure 53 : Décomposition de la cellulose (modèle)	130
Figure 54 : Décomposition de la lignine (modèle)	130
Figure 55 : Décomposition des protéines (modèle)	130
Figure 56 : Décomposition des lipides (modèle)	130
Figure 57 : Diagramme de parité pour les mélanges binaires (\diamond -biohuile, \bullet -phase aqueuse, \blacksquare - biochar, Δ -gaz)	133
Figure 58 : Diagramme de parité pour les mélanges ternaires (\diamond -biohuile, \bullet -phase aqueuse, \blacksquare - biochar, Δ -gaz)	133
Figure 59 : Diagramme de parité pour les mélanges quaternaires (\diamond -biohuile, \bullet -phase aqueuse, \blacksquare - biochar, Δ -gaz)	134
Figure 60 : Modélisation d'un écoulement réel (gauche) par une cascade de réacteurs parfaitement agités (droite) (d'après [234])	141
Figure 61 : Modélisation d'un écoulement piston (gauche) et écoulement réel piston avec prise en compte de la dispersion (droite) (d'après [234])	142
Figure 62 : Schéma du procédé (injection échelon)	144
Figure 63 : Evolution de $[K^+]$ en fonction du temps	144
Figure 64 : Distribution du temps de séjour (injection échelon)	144
Figure 65 : Schéma du procédé (injection Dirac)	145
Figure 66 : DTS (100 tours par minute)	146
Figure 67 : DTS du réacteur pour différentes vitesses d'agitation (injection Dirac)	146
Figure 68 : DTS et modèles ajustés (100 tours par minute)	148

Figure 69 : DTS et modèles ajustés (20 tours par minute).....	148
Figure 70 : DTS et modèles ajustés (10 tours par minute).....	149
Figure 71 : Suivi de la fraction massique du traceur en fonction du temps dans le réacteur (agitation à 100 tours par minute)	150
Figure 72 : Comparaisons des courbes DTS obtenues à partir de la modélisation Fluent® et des résultats expérimentaux	151
Figure 73 : Évolution du front de sédimentation des drêches de cassis après 0, 1 et 5 minutes (10 % de matière sèche).....	155
Figure 74 : Évolution du front de sédimentation des drêches de brasserie après 0 et 2 minutes (10 % de matière sèche).....	155
Figure 75 : Pilote de liquéfaction hydrothermale continu (HYDROLIQ) et certains des thermocouples	156
Figure 76 : Suivi de température lors de l'essai HYDROLIQ_60	157
Figure 77 : Viscosités dynamiques en fonction de la vitesse de rotation du mobile pour les biocrudes issus des essais HYDROLIQ_59 (gauche) et HYDROLIQ_60 (droite)	158
Figure 78 : Biocrudes secs issus de la liquéfaction des drêches de brasserie en batch (gauche) et en continu (droite) avec leur ratio massique biohuile/biochar respectif	162
Figure 79 : Diagramme de Van Krevelen des produits obtenus sur les pilotes batch (300 °C, 15 min) et continus (HYDROLIQ_53 et HYDROLIQ_59)	164
Figure 80 : Diagramme de Van Krevelen des produits obtenus sur les pilotes batch (315 °C, 15 min) et continu (HYDROLIQ_60)	164
Figure 81 : Distribution du carbone entre les différents produits	166
Figure 82 : Distribution de l'azote entre les différents produits	166
Figure 83 : Fraction molaire normalisée des composés de la biohuile issues de la liquéfaction des drêches de cassis : « fraîche » (rouge) et « vieillie » (bleue)	170
Figure 84 : Fraction massique cumulée des composés des biohuiles issues de la liquéfaction des drêches de cassis : « fraîche » (rouge) et « vieillie » (bleue)	170
Figure 85 : Fraction molaire normalisée des composés de la biohuile issues de la liquéfaction des drêches de brasserie : « fraîche » (rouge) et « vieillie » (bleue).....	170
Figure 86 : Fraction massique cumulée des composés des biohuiles issues de la liquéfaction des drêches de brasserie : « fraîche » (rouge) et « vieillie » (bleue).....	170
Figure 87 : Fraction molaire normalisée des composés des biohuiles de liquéfaction de drêches de cassis (violet) et brasserie (orange) (essais batch)	171
Figure 88 : Fraction molaire normalisée des composés des biohuiles issues de la liquéfaction des drêches de cassis en batch (bleue) et en continu (rouge)	172
Figure 89 : Fraction massique cumulée des composés des biohuiles issues de la liquéfaction des drêches de cassis en batch (rouge) et continu (violet).....	172
Figure 90 : Fraction molaire normalisée des composés des biohuiles issues de la liquéfaction des drêches de brasserie en batch (bleue) et continu (rouge).....	172
Figure 91 : Fraction massique cumulée des composés des biohuiles issues de la liquéfaction des drêches de brasserie en batch (rouge) et continu (violet).....	172
Figure 92 : Fraction molaire normalisée des composés de la fraction lipidique des drêches de cassis	174
Figure 93 : Courbes de montée en température de 6 essais sur les drêches de cassis (rampe de température : 15°C·min – 1).....	182
Figure 94 : Courbes de montée en température de 6 essais sur les drêches de brasserie (rampe de température : 15°C·min – 1).....	182
Figure 95: Suivis de température et de puissance pour les essais sur les drêches de cassis	183

Figure 96 : Suivis de température et de puissance pour les essais sur les drêches de brasserie	183
Figure 97 : Diagramme de Van Krevelen de l'analyse élémentaire des drêches de cassis et des biocrudes en fonction de la température (temps = 0 min).....	185
Figure 98 : Diagramme de Van Krevelen de l'analyse élémentaire des drêches de brasserie et des biocrudes en fonction de la température (temps = 0min)	186
Figure 99 : Courbes de température pour les drêches de cassis et l'eau sous puissance constante ..	187
Figure 100 : Courbes de température de la cellulose, du glucose et de l'eau sous puissance constante	189
Figure 101 : Enregistrements de la température (HYDROLIQ_59)	190
Figure 102 : Enregistrements de la température (HYDROLIQ_60)	191
Figure 103 : Entrées et sortie du module CAPE OPEN	196
Figure 104: Simulation du procédé de liquéfaction hydrothermale sous PROSIMPLUS®	197
Figure 105 : Diagramme des flux nets cumulés en fonction du temps (d'après Turton et al. [1])	204
Figure 106 : Prix minimum de vente du biocrude en fonction du CAPEX	209
Figure 107 : Prix minimum de vente du biocrude en fonction de la capacité de l'installation (Juneja et al.[126], Albrecht et al.[127], Jones et al.[99], Haarlemmer et al.[123])	210
Figure 108 : Variation de l'objectif en fonction des variations de A1	244
Figure 109 : Variation de l'objectif en fonction des variations de EA1	244
Figure 110 : Variation de l'objectif en fonction des variations de A2	244
Figure 111 : Variation de l'objectif en fonction des variations de EA2	244
Figure 112 : Variation de l'objectif en fonction des variations de A3	245
Figure 113 : Variation de l'objectif en fonction des variations de EA3	245
Figure 114 : Variation de l'objectif en fonction des variations de A4	245
Figure 115 : Variation de l'objectif en fonction des variations de EA4	245
Figure 116 : Variation de l'objectif en fonction des variations de A5	246
Figure 117 : Variation de l'objectif en fonction des variations de EA5	246
Figure 118 : Variation de l'objectif en fonction des variations de A6	246
Figure 119 : Variation de l'objectif en fonction des variations de EA6	246
Figure 120: Variation de l'objectif en fonction des variations de A7	247
Figure 121 : Variation de l'objectif en fonction des variations de EA7	247
Figure 122 : Variation de l'objectif en fonction des variations de A8	247
Figure 123 : Variation de l'objectif en fonction des variations de EA8	247
Figure 124 : Variation de l'objectif en fonction des variations de A9	248
Figure 125 : Variation de l'objectif en fonction des variations de EA9	248
Figure 126 : Variation de l'objectif en fonction des variations de A10	248
Figure 127 : Variation de l'objectif en fonction des variations de EA10	248
Figure 128 : Variation de l'objectif en fonction des variations de A11	249
Figure 129 : Variation de l'objectif en fonction des variations de EA11	249
Figure 130 : Variation de l'objectif en fonction des variations de A12	249
Figure 131 : Variation de l'objectif en fonction des variations de EA12	249
Figure 132 : Variation de l'objectif en fonction des variations de x1.....	250
Figure 133 : Variation de l'objectif en fonction des variations de x2.....	250
Figure 134 : Variation de l'objectif en fonction des variations de x3.....	250
Figure 135 : Variation de l'objectif en fonction des variations de x4.....	250
Figure 136 : Variation de l'objectif en fonction des variations de x5.....	251
Figure 137 : Variation de l'objectif en fonction des variations de x6.....	251
Figure 138 : Variation de l'objectif en fonction des variations de x7.....	251
Figure 139 : Variation de l'objectif en fonction des variations de toutes les variables.....	251

ANNEXE 2 : Liste des tableaux

Tableau 1 : Synthèse des pilotes continus de liquéfaction hydrothermale	41
Tableau 2 : Exemples de valorisation des déchets par des industries agroalimentaires	44
Tableau 3 : Capacité des installations recensées dans les évaluations économiques du procédé de liquéfaction	46
Tableau 4 : Enthalpies de réaction mesurées à l'aide d'un calorimètre	66
Tableau 5 : Caractérisation des résidus agroalimentaires	73
Tableau 6 : Présentation des composés modèles étudiés	74
Tableau 7 : Conditions opératoires pour les essais réalisés en autoclave batch (puissance constante imposée)	79
Tableau 8 : Esters identifiés après méthylation de la biohuile de liquéfaction (Drêches de cassis) ...	106
Tableau 9 : Évolution des PCS des biocrudes et de l'efficacité énergétique (DC)	112
Tableau 10 : Évolution des PCS des biocrudes et de l'efficacité énergétique (DB)	112
Tableau 11 : Synthèse des réactions considérées dans le modèle	125
Tableau 12 : Estimation des rendements des différents produits dans les intervalles de confiance..	127
Tableau 13 : Calcul du RMSE pour les deux biomasses	128
Tableau 14 : Coefficients cinétiques et de répartition retournés par le modèle	129
Tableau 15 : Choix des composés modèles de la biomasse ([7])	131
Tableau 16 : Tableau de corrélation des différents paramètres du modèle	136
Tableau 17 : Temps moyen et variance calculés à partir de la distribution de temps de séjour	146
Tableau 18 : Synthèse des essais réalisés sur le pilote de liquéfaction continu	153
Tableau 19 : Mesures du taux d'humidité par Karl Fisher des biocrudes	160
Tableau 20 : Pourcentage de biohuile dans les biocrudes obtenus en batch et en continu	161
Tableau 21 : Rendements massiques des produits obtenus en batch et en continu	162
Tableau 22 : Aires relatives des pics (%) des composés pour lesquels on observe des différences ...	167
Tableau 23 : Valeurs des masses moléculaires des biohuiles (batch)	171
Tableau 24 : Masses moléculaires moyennes (Mn et Mw) et masses au pic (Mp) obtenues pour les différentes biohuiles	173
Tableau 25 : Valeurs des temps de rétention et masses au pic des acides gras	173
Tableau 26 : Rendements, et PCS des produits issus des essais continus	177
Tableau 27 : Énergie contenue dans les produits de liquéfaction	178
Tableau 28 : Formule moléculaires des produits de liquéfaction	179
Tableau 29 : Enthalpies standards de formation des produits de combustion [245]	180
Tableau 30 : Enthalpies de formation des drêches de cassis et des produits issus de leur liquéfaction	180
Tableau 31 : Enthalpies de formation des drêches de brasserie et des produits issus de leur liquéfaction	181
Tableau 32 : Enthalpies globales de la liquéfaction des drêches calculées par la loi de Hess	181
Tableau 33 : Résultats des calculs de l'enthalpie de liquéfaction (rampe de chauffe : 15°C·min ⁻¹)	184
Tableau 34 : Calcul de l'enthalpie de déshydratation du glucose en 5-HMF	186
Tableau 35 : Calcul de l'enthalpie de déshydratation du xylose en furfural	186
Tableau 36 : Résultats des calculs des enthalpies de liquéfaction à puissance constante	188
Tableau 37 : Enthalpies de réaction calculées à partir de mesures de température sous puissance constante	189
Tableau 38 : Enthalpies de réaction estimées sur HYDROLIQ	191

Tableau 39 : Choix des constituants modèles de la biomasse sous PROSIMPLUS®	193
Tableau 40 : Compositions organiques modélisées des drêches	194
Tableau 41 : Calculs du pouvoir calorifique des biomasses à partir des composés modèles	194
Tableau 42 : Composés modèles des familles	195
Tableau 43 : Résultats expérimentaux et résultats de la simulation (drêches de cassis, 15 minutes, 300 °C).....	197
Tableau 44 : Résultats expérimentaux et résultats de la simulation (drêches de brasserie, 15 minutes, 315 °C).....	197
Tableau 45 : Estimation des utilités pour le procédé	199
Tableau 46 : Valeurs des échangeurs de chaleurs	200
Tableau 47 : Coûts du réacteur de liquéfaction.....	201
Tableau 48 : Coûts des pompes.....	202
Tableau 49 : Coût du séparateur liquide-vapeur	203
Tableau 50 : Total du coût des équipements (CAPEX).....	203
Tableau 51 : Hypothèses retenues pour l'évaluation technico-économique	206
Tableau 52 : Coûts opératoires pour une installation de capacité 1000 kg·h ⁻¹	207
Tableau 53 : Prix minimum de vente des biocrudes.....	207
Tableau 54 : Variations du prix minimum de vente des biocrudes.....	208
Tableau 55 : Prix des biocrudes en fonction du coût de différentes voies de traitement	211
Tableau 56 : Gate fee nécessaire pour atteindre un prix de vente minimum du biocrude égal au prix du pétrole Brent.....	211

ANNEXE 3 : Système d'équations différentielles

```

function rCompo=feq(u,t,a, aTpalier, aHeatRate)
    global scaleA scaleEa nReac nXParams

    R=8.314;
    Tini=20;
    T=t*aHeatRate+Tini+273.15; %Température en fonction du temps
    if T > (273.15+aTpalier)
        T=aTpalier+273.15;
    end

    k1=scaleA*a(1)*exp(-scaleEa*a(2)/(R*T)); % Charification cellulose
    k2=scaleA*a(3)*exp(-scaleEa*a(4)/(R*T)); % Dépolymérisation de la
lignine
    k3=scaleA*a(5)*exp(-scaleEa*a(6)/(R*T)); % Dépolymérisation de la
cellulose
    k4=scaleA*a(7)*exp(-scaleEa*a(8)/(R*T)); % Transformation des sucres
    k5=scaleA*a(9)*exp(-scaleEa*a(10)/(R*T)); % Transformation des acides
aminés
    k6=scaleA*a(11)*exp(-scaleEa*a(12)/(R*T)); % Réaction de Maillard
    k7=scaleA*a(13)*exp(-scaleEa*a(14)/(R*T)); % Transformation des
lipides
    k8=scaleA*a(15)*exp(-scaleEa*a(16)/(R*T)); % Transformation du
glycérol
    k9=scaleA*a(17)*exp(-scaleEa*a(18)/(R*T)); % Charification secondaire
    k10=scaleA*a(19)*exp(-scaleEa*a(20)/(R*T)); % Production d'amides
    k11= scaleA*a(21)*exp(-scaleEa*a(22)/(R*T));% Transformation des
protéines
    k12= scaleA*a(23)*exp(-scaleEa*a(24)/(R*T));% Transformation des
organiques 1

    x1=a(2*nReac+1);
    x3=a(2*nReac+3);
    x4=a(2*nReac+4);
    x2=a(2*nReac+2);

    rCompo = [-(k2)*u(1); % (1) Lignine
    -(k1+k3)*u(2); % (2) Cellulose
    k3*u(2)- k4*u(3) - k6*u(3)*u(14); % (3) Sucres
    -k11*u(4) ; % (4) Protéines
    -k7*u(5); % (5) Lipides
    (1-x4)*k1*u(2) + (1-x2)*k9*u(15); % (6) Char
    k2*u(1) ; % (7) Produits de décomposition de la lignine
    k4*u(3)-k12*u(8); % (8) Composés organiques 1
    (1-x1)*k5*u(14) ; % (9) Composés azotés
    0.9*k7*u(5) - k10*u(14)*u(10); % (10) Acides gras
    0.1*k7*u(5) - k8*u(11); % (11) Glycérol
    x1*k5*u(14) + x4*k1*u(2)+(x3)*k6*u(3)*u(14)+ x2*k9*u(15) ; %
(12) CO2
    1.5*k10*u(14)*u(10);% (13) Amides

```

```

        k11*u(4)-k6*u(3)*u(14)-k5*u(14)- 0.5*k10*u(14)*u(10); % (14)
Acides aminés
        k12*u(8)+ k8*u(11) - k9*u(15); % (15) Composés organiques 2
        2*(1-x3)*k6*u(3)*u(14)];% (16) Composés de Maillard

end

function rChar=fChar(aA,aU,aCendres)
    global nReac

    x5=aA(2*nReac+5);
    rChar = aU(:,1)+aU(:,2)+aU(:,4)+aU(:,6)+x5*aU(:,16)+aCendres; %Les
différents composants du Char sont additionnés
end

function rHuile=fHuile(aA,aU)
    global nReac
    x7=aA(2*nReac+7);
    x5=aA(2*nReac+5);

    x6=aA(2*nReac+6);
    rHuile =aU(:,5)+x7*(aU(:,7)+aU(:,15))+aU(:,10)+aU(:,13)+(1-
x5)*aU(:,16)+x6*aU(8); %Les différents composants d l'huile sont
additionnés
end

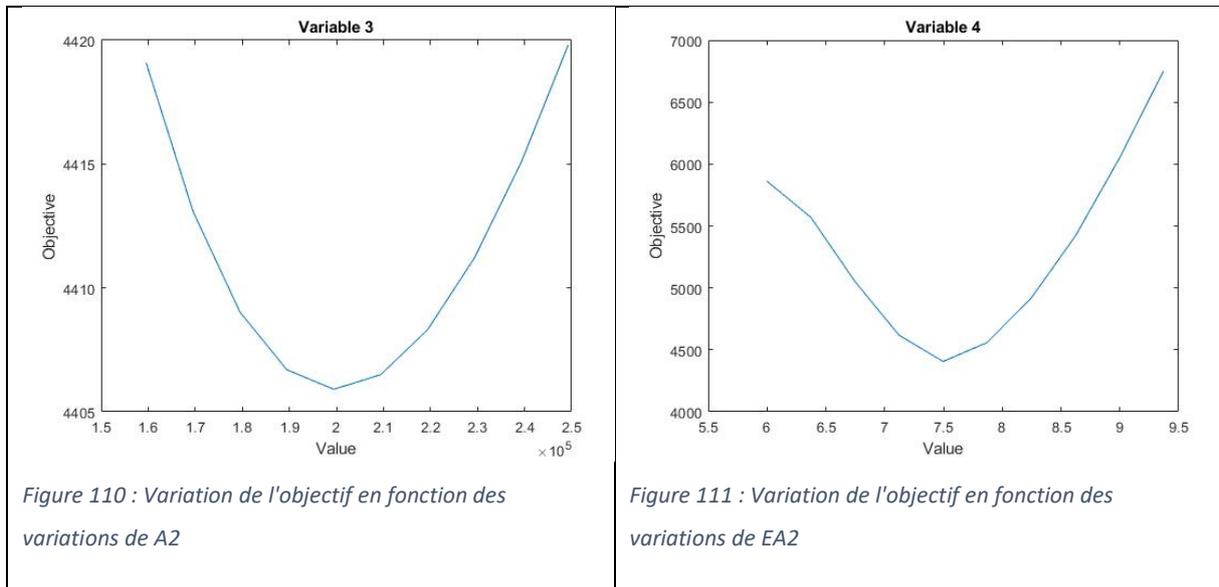
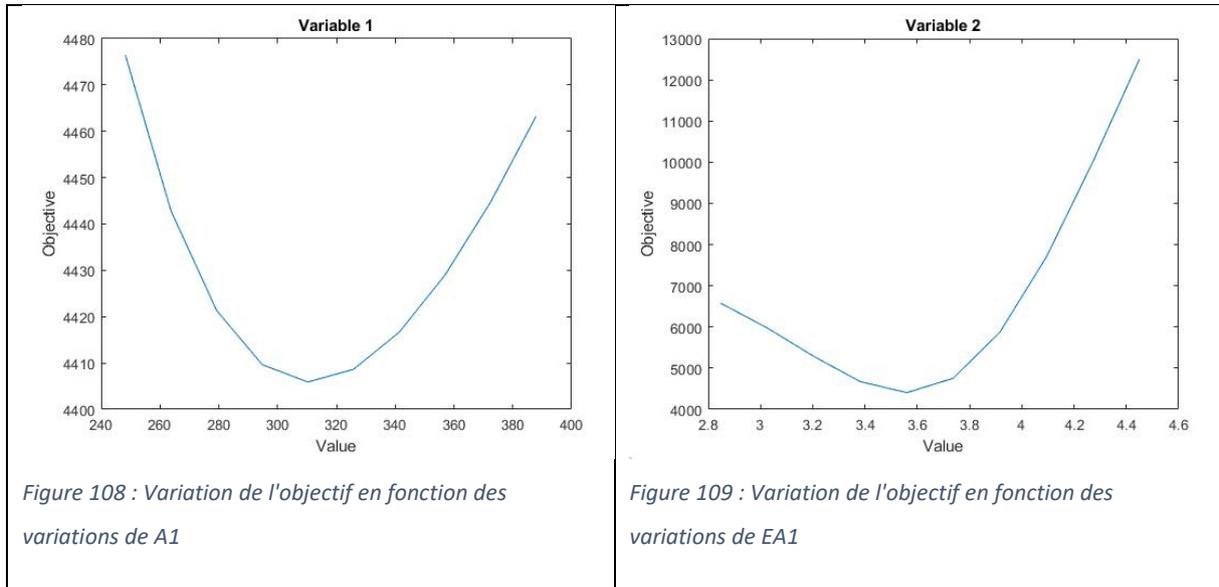
function rAqueous=fAqueous(aA,aU)
    global nReac
    x7=aA(2*nReac+7);
    x6=aA(2*nReac+6);
    rAqueous = aU(:,3)+(1-x6)*aU(:,8)+aU(:,9)+aU(:,11)+aU(:,14)+(1-
x7)*(aU(:,7)+aU(:,15)); %Les différents composants de la phase aqueuse
sont additionnés
end

function rGaz=fGaz(~,aU)
    rGaz = aU(:,12); %Les différents composants du gaz sont additionnés
end

function rUC=fUC(~,aU)
    rUC= aU(:,3)+aU(:,14); %Les différents composants des UnConverted sont
additionnés
end

```

ANNEXE 4 : Etude de la sensibilité des différents paramètres obtenus lors de l'optimisation du modèle



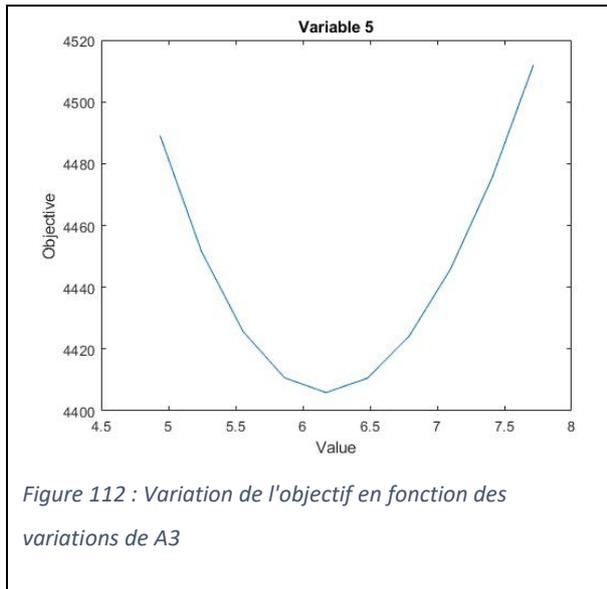


Figure 112 : Variation de l'objectif en fonction des variations de A3

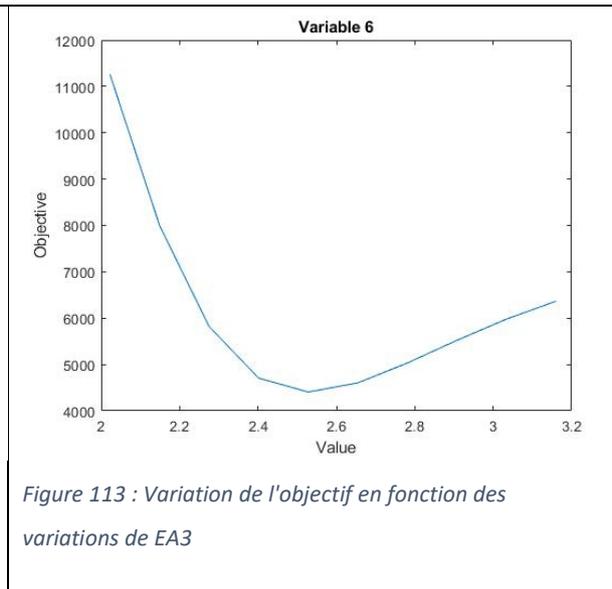


Figure 113 : Variation de l'objectif en fonction des variations de EA3

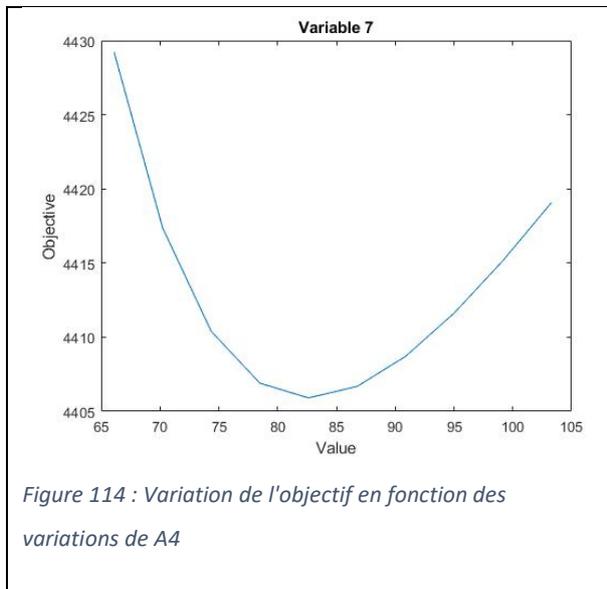


Figure 114 : Variation de l'objectif en fonction des variations de A4

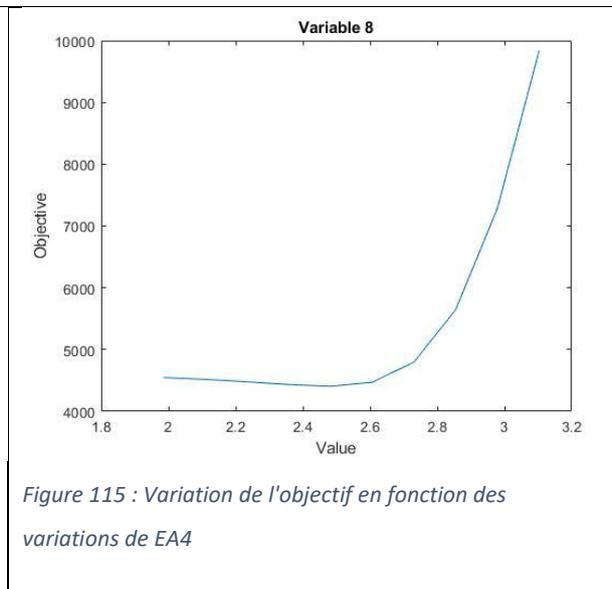


Figure 115 : Variation de l'objectif en fonction des variations de EA4

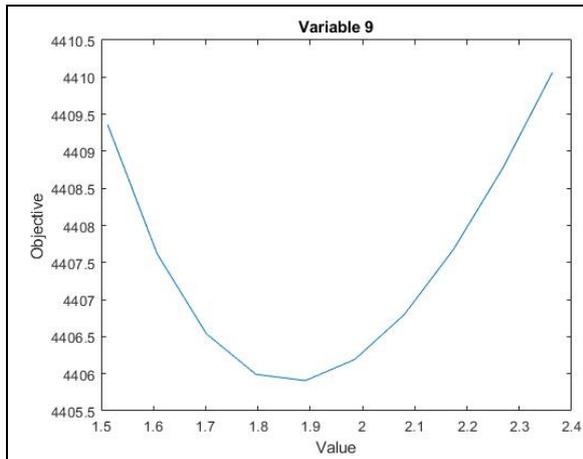


Figure 116 : Variation de l'objectif en fonction des variations de A5

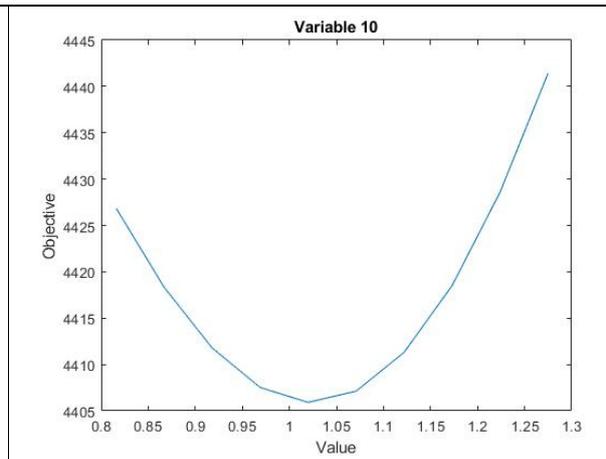


Figure 117 : Variation de l'objectif en fonction des variations de EA5

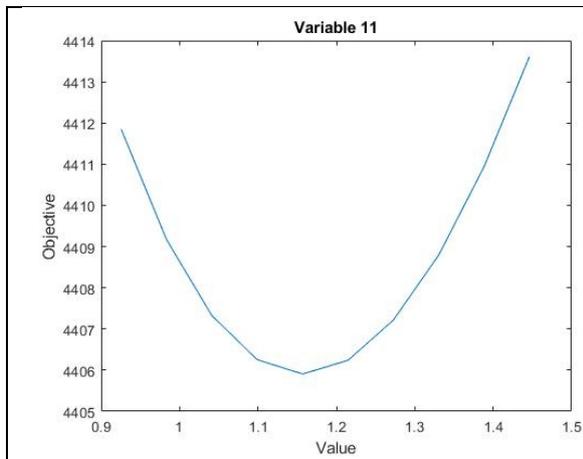


Figure 118 : Variation de l'objectif en fonction des variations de A6

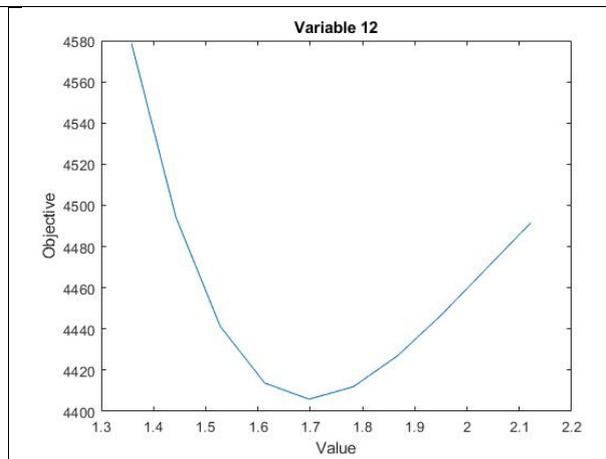


Figure 119 : Variation de l'objectif en fonction des variations de EA6

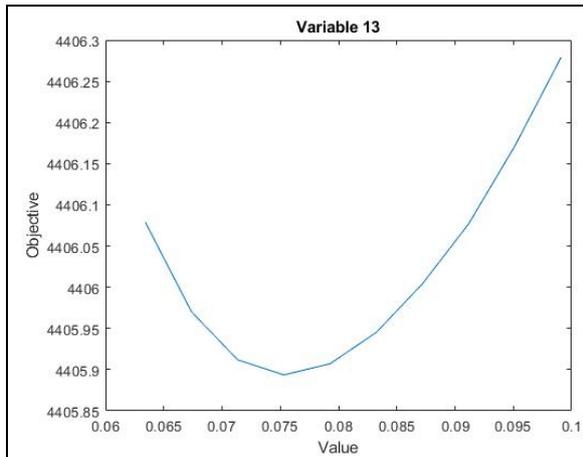


Figure 120: Variation de l'objectif en fonction des variations de A7

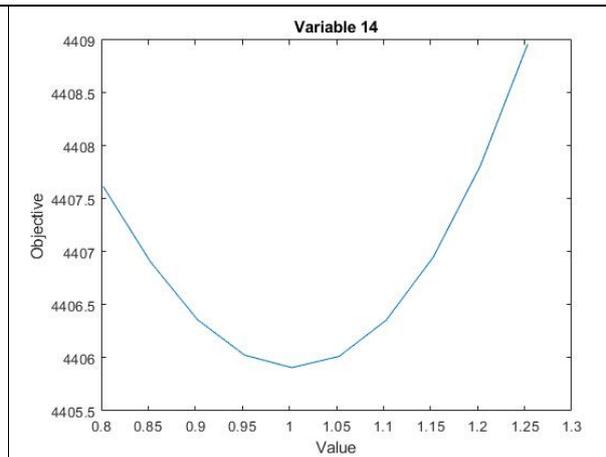


Figure 121 : Variation de l'objectif en fonction des variations de EA7

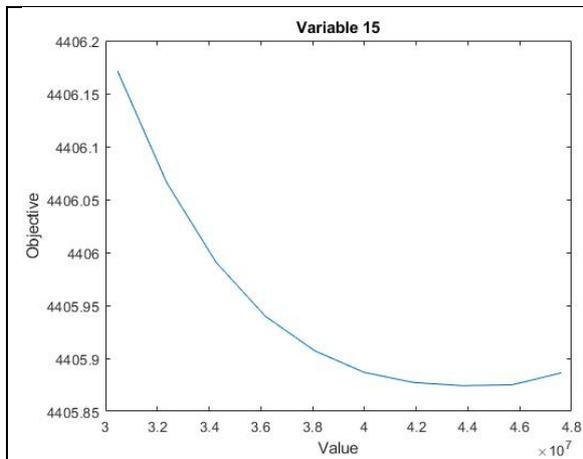


Figure 122 : Variation de l'objectif en fonction des variations de A8

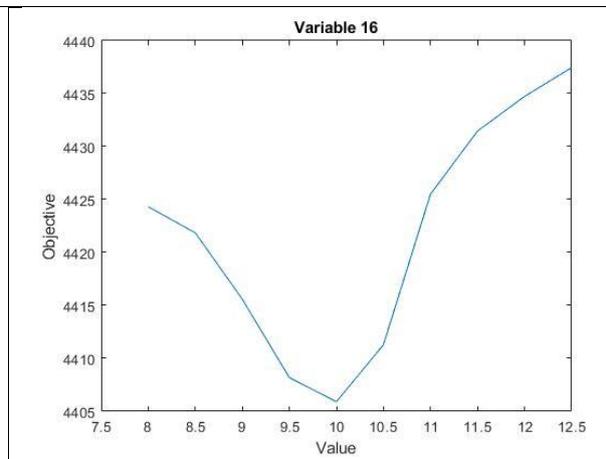
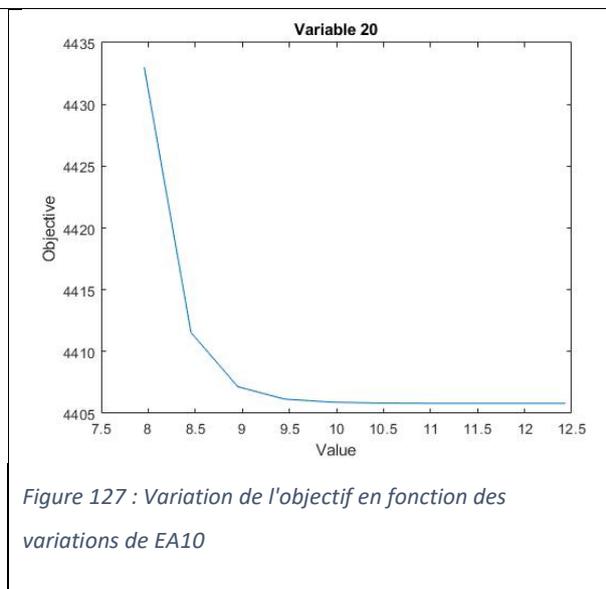
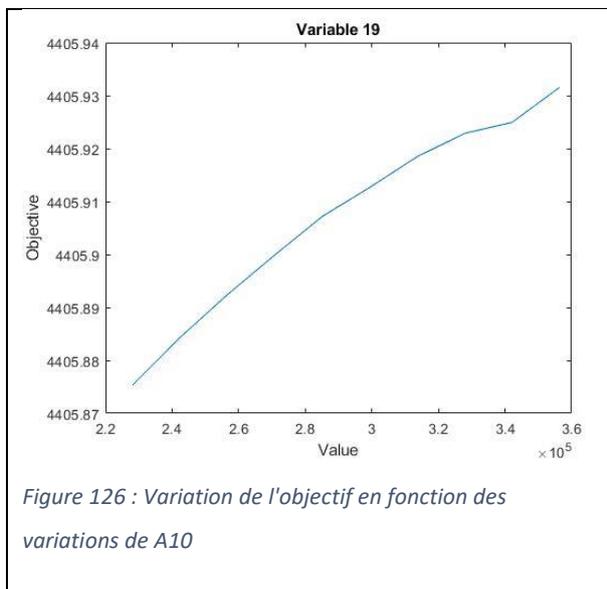
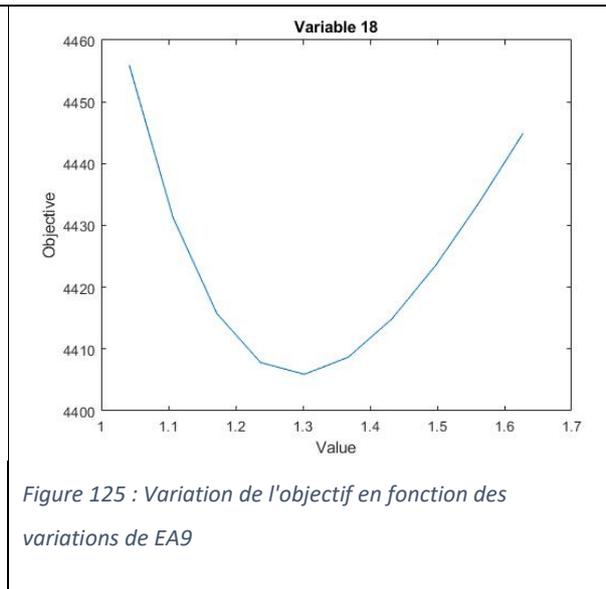
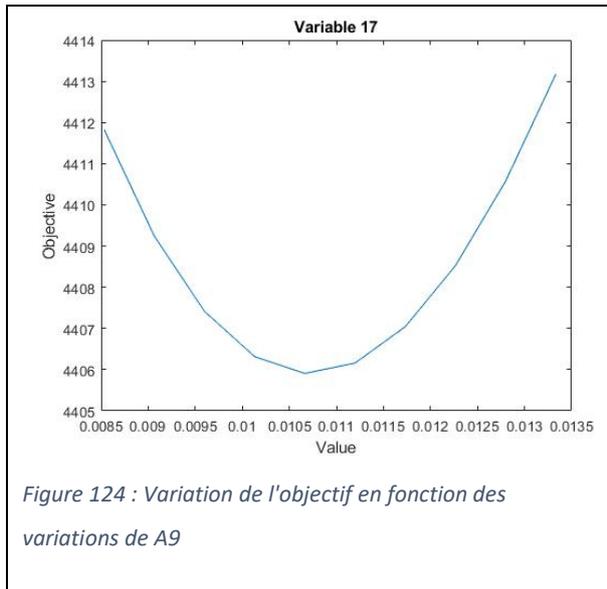
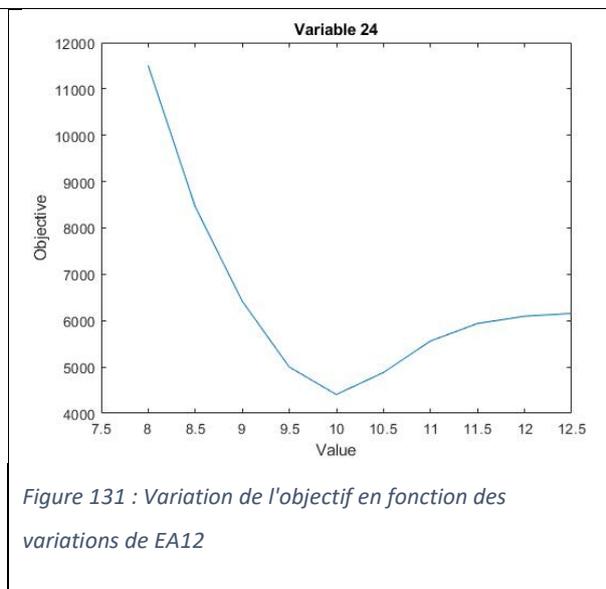
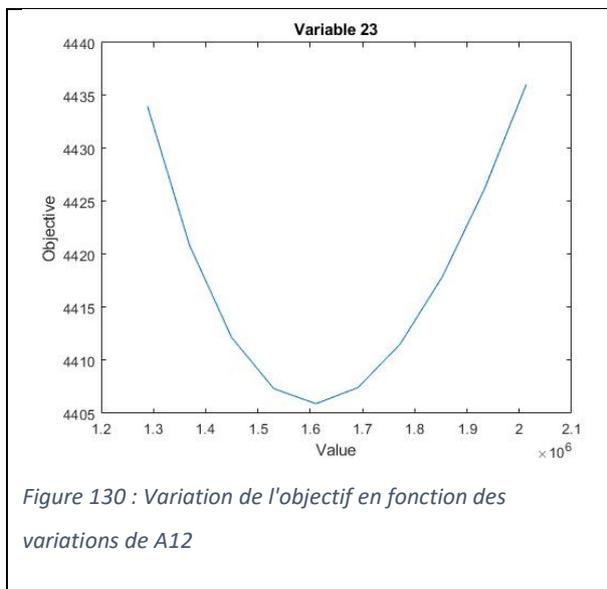
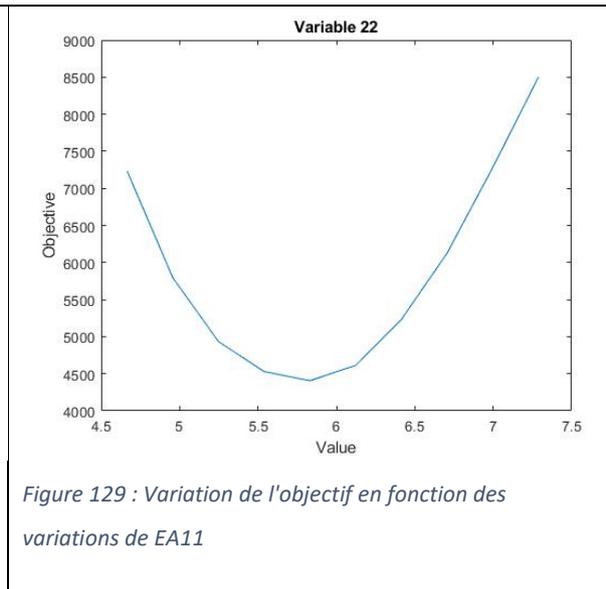
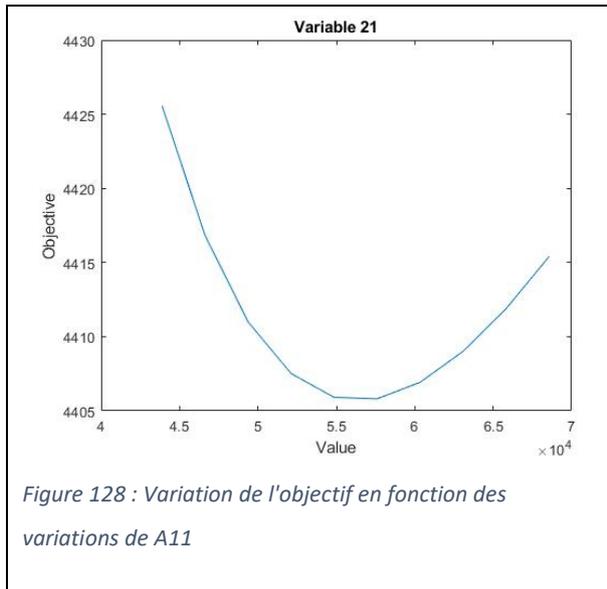
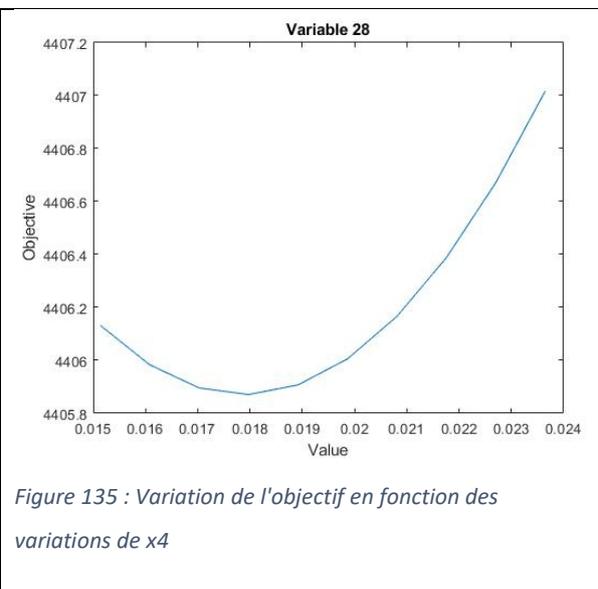
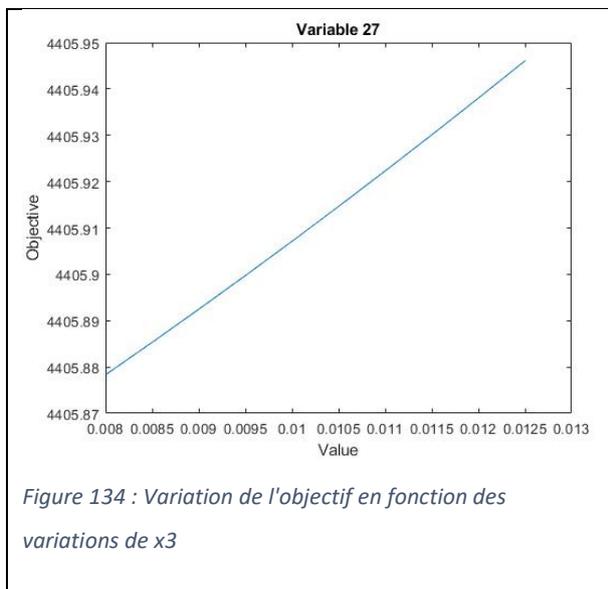
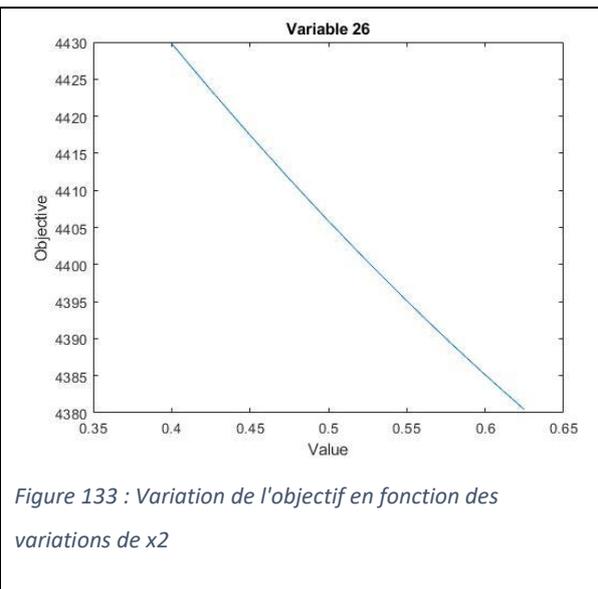
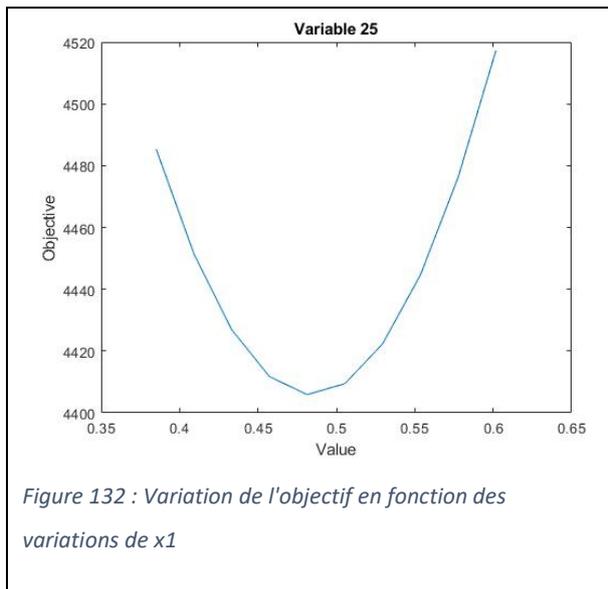
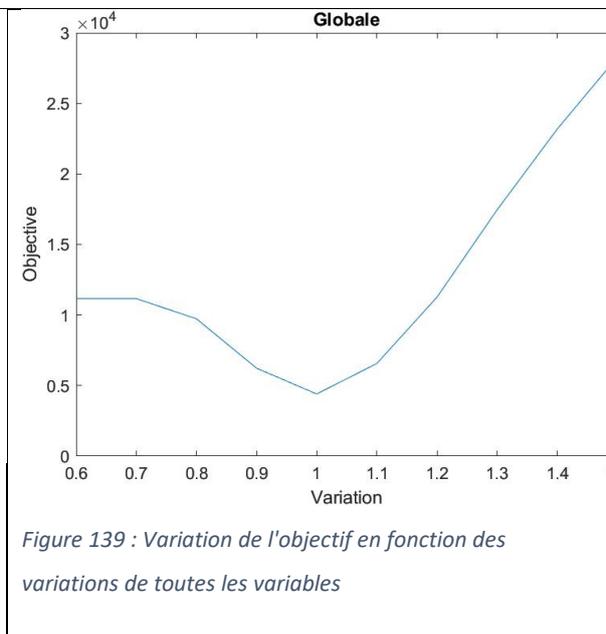
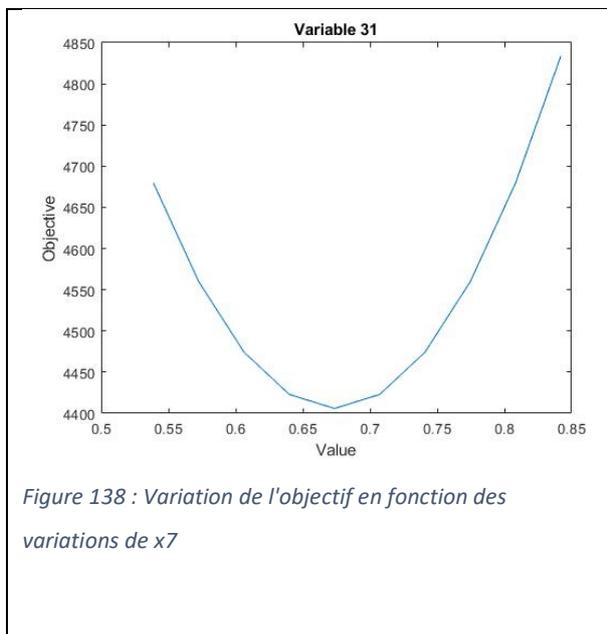
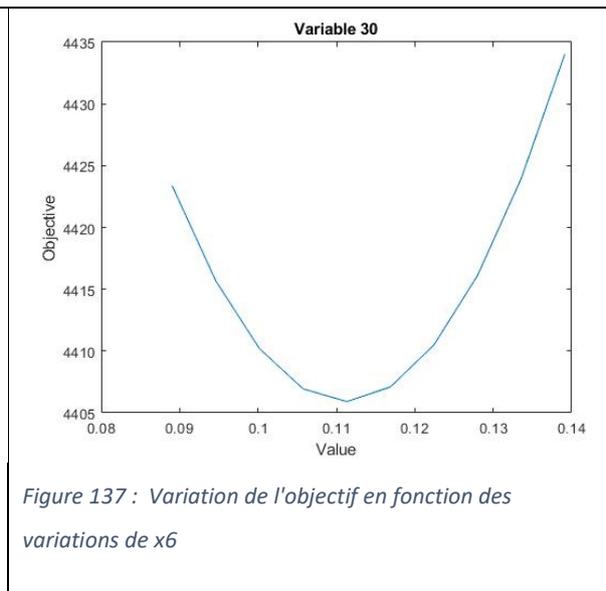
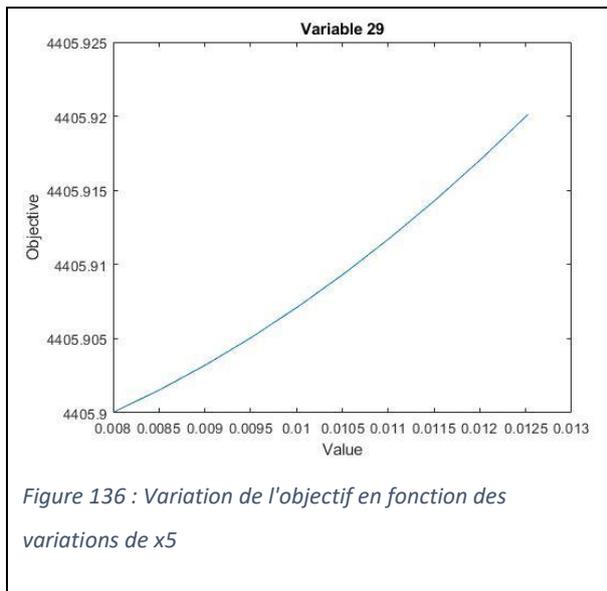


Figure 123 : Variation de l'objectif en fonction des variations de EA8









ANNEXE 5 : Script Matlab® du module CAPE OPEN intégré dans la simulation

```
T1=getFeedProp(1,'temperature') % K
P1=getFeedProp(1,'pressure') % Pa
f1=getFeedProp(1,'totalFlow') % mol/s
x1_in=getFeedProp(1,'flow') % mol/s
v1=getFeedProp(1,'volume')
h1=getFeedProp(1,'enthalpy')
Mw=getCompoundConstant('molecularWeight') % g/mol

density = 1;

x1_in_m=x1_in.*Mw
MassFlow = sum(x1_in_m)
VolTot = MassFlow / density
x1_MassConc = x1_in_m/VolTot

t80min=linspace(0,80,81);

InitialCondper=[x1_MassConc(1:16)]

[t,Sol_transfo]=ode23(@transfo_biomass_4, t80min, InitialCondper);
t=35;
x2_conc_vol=[Sol_transfo(t,:) 0 0 0 0]
x2_conc_mass = x2_conc_vol*density
x2_mass = x2_conc_mass * Voltot
x2_mol=x2_mass./Mw % mol/L
x2_mol(18) = x1_in(18)
f2 = sum(x2_mol)
x_out=x2_mol/f2 % concentration molaire

setProduct(1,f2,x_out,'temperature',T1+10,'pressure',P1);

end

function ResultODE=transfo_biomass_4(t,Sol_transfo,T)

T=getFeedProp(1,'temperature')+10;

a=[310.3 3.5598 1.9944*10^5 7.4969 6.71306 2.5281 82.62632 2.4826 1.89058 1.0199 1.15692
1.6976 0.07928 1.0026 3.808*10^7 9.9997 1302.2 1.3022 2.8511*10^5 9.9471 5.4857*10^4 5.8311
1.6107*10^6 9.9985 0.4814 0.4998 0.01 0.0189];

ResultODE=feq4(Sol_transfo,t,a, T, 15);

end

function rCompo=feq4(u,t,a, aTpalier, aHeatRate)

scaleA=10;
scaleEa=10^4;
nReac=12;
```

```

nXParams=7;
R=8.314;
Tini=20+273.15;
T2=t*aHeatRate+Tini;
if T2 > (aTpalier)
    T2=aTpalier;
end

k1=scaleA*a(1)*exp(-scaleEa*a(2)./(R*T2));
k2=scaleA*a(3)*exp(-scaleEa*a(4)./(R*T2));
k3=scaleA*a(5)*exp(-scaleEa*a(6)./(R*T2));
k4=scaleA*a(7)*exp(-scaleEa*a(8)./(R*T2));
k5=scaleA*a(9)*exp(-scaleEa*a(10)./(R*T2));
k6=scaleA*a(11)*exp(-scaleEa*a(12)./(R*T2));
k7=scaleA*a(13)*exp(-scaleEa*a(14)./(R*T2));
k8=scaleA*a(15)*exp(-scaleEa*a(16)./(R*T2));
k9=scaleA*a(17)*exp(-scaleEa*a(18)./(R*T2));
k10=scaleA*a(19)*exp(-scaleEa*a(20)./(R*T2));
k11= scaleA*a(21)*exp(-scaleEa*a(22)./(R*T2));
k12= scaleA*a(23)*exp(-scaleEa*a(24)./(R*T2));

x1=a(2*nReac+1);
x2=a(2*nReac+2);
x3=a(2*nReac+3);
x4=a(2*nReac+4);

rCompo = [-(k2)*u(1);
    -(k1+k3)*u(2);
    k3*u(2)- k4*u(3) - k6*u(3)*u(14);
    -k11*u(4) ;
    -k7*u(5);
    (1-x4)*k1*u(2) + (1-x2)*k9*u(15);
    k2*u(1) ;
    k4*u(3)-k12*u(8);
    (1-x1)*k5*u(14) ;
    0.9*k7*u(5) - k10*u(14)*u(10);
    0.1*k7*u(5) - k8*u(11);
    x1*k5*u(14) + x4*k1*u(2)+(x3)*k6*u(3)*u(14)+ x2*k9*u(15) ;
    1.5*k10*u(14)*u(10);
    k11*u(4)-k6*u(3)*u(14)-k5*u(14)- 0.5*k10*u(14)*u(10);
    k12*u(8)+ k8*u(11) - k9*u(15);
    2*(1-x3)*k6*u(3)*u(14)];]

```


Résumé

Les résidus agroalimentaires constituent une source de biomasse stable dans le temps. Cependant, en raison de leur humidité importante, ils sont souvent valorisés en produit à faible valeur ajoutée. La liquéfaction hydrothermale est une voie prometteuse afin de produire un vecteur énergétique à partir de ces ressources à bas coût en s'affranchissant de l'étape de séchage. Bien que le procédé soit connu, son développement est freiné par des difficultés technologiques, scientifiques et économiques. Peu de pilotes continus existent et les principaux résultats proviennent d'études réalisées en batch. Ce travail se concentre sur le développement à l'échelle du procédé pour la valorisation énergétique de résidus agroalimentaires. Des essais ont été menés en autoclave sur des drêches de cassis (DC) et des drêches de brasserie (DB), des résidus à la composition biochimique différente. Des maxima de rendement en *biohuile* à partir des DC (33%, 300 °C) et à partir des DB (24 %, 315 °C) ont été obtenus pour 15 minutes de temps de palier. Afin de valider ces résultats à plus large échelle, ceux des essais en batch et continu ont été comparés. Il apparaît que le passage en continu limite la formation de *biochar*, en limitant la rencontre de composés intermédiaires. De plus, les résultats sur le pilote continu valident le caractère exothermique de la liquéfaction des résidus, observé en batch. Enfin, les résultats obtenus en batch sous différentes températures et temps de palier, ont servi à l'optimisation d'un modèle destiné à prédire les rendements des produits de liquéfaction à partir de la composition biochimique d'un résidu, de la température et du temps, qui a été intégré à une simulation du procédé sous PROSIMPLUS®. Les résultats de l'étude technico-économique résultante indiquent des prix de vente du carburant produit encore élevé par rapport au prix de ressources fossiles. Cependant, en considérant des tailles d'installations assez grandes et l'utilisation de biomasses à bas coûts, cela permettrait d'atteindre un prix compétitif.

Mots clés : Résidus agroalimentaires, liquéfaction hydrothermale, réacteur continu, évaluation technico-économique

Summary

Quantities of industrial food waste are stable in time. However, it is often valorised through low-value applications due to its high-water content. Hydrothermal liquefaction is a promising way to produce a biofuel from this low-cost biomass without any previous drying step. Despite the fact that hydrothermal liquefaction is known for a while, its commercial development is slow due to scientific, technological and economic difficulties. Few continuous plants exist and most of studies have been conducted in batch reactors. This work aims to assess the potential of the scaling up of hydrothermal liquefaction for energy valorisation of industrial food industrial. Blackcurrant pomace (BCP) and Brewers 'spent grains (BSG) have been selected for their different biochemical composition and liquefied on a batch reactor through different temperatures and reaction times. The maxima of *biooil* yields are obtained from BCP (33%, 300°C) and BSG (24%, 315°C) within 15 minutes reaction time. To validate the results on larger scale, batch and continuous runs have been compared. Apparently, *biochar* production is limited on continuous runs. In addition, continuous runs have also confirmed that liquefaction of these residues is exothermal, as observed in batch experiments. Finally, batch results highlighted some kinetics aspects in the transformation of biomass and have been used as data set for the optimization of a predictive model. Product yields can be estimated thanks to biochemical composition, temperature and residence time. The model results have been integrated to a simulation on PROSIMPLUS®. Economic evaluation returns a minimum fuel selling price still higher than crude oil. However, higher capacities installations and low-cost feeding would lower the price until a competitive level with fossil fuels.

Key words: Agro-industrial food waste, hydrothermal liquefaction, continuous reactor, technico-economic evaluation