HAL open science

Performance énergétique de la carbonisation hydrothermale. Etude des procédés de pyrolyse et de gazéification des hydrochars

Jean-Noël Semaan

▶ To cite this version:

Jean-Noël Semaan. Performance énergétique de la carbonisation hydrothermale. Etude des procédés de pyrolyse et de gazéification des hydrochars. Autre. Université d'Orléans, 2023. Français. NNT : 2023ORLE1037 . tel-04508783

HAL Id: tel-04508783

https://theses.hal.science/tel-04508783

Submitted on 18 Mar 2024

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

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

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

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

Institut de Combustion Aérothermique Réactivité Environnement (ICARE) - CNRS

THÈSE présentée par :

Jean-Noël SEMAAN

Soutenue le **1 décembre 2023**

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

Discipline/ Spécialité : Génie des Procédés

Performance énergétique de la carbonisation hydrothermale

Etude des procédés de pyrolyse et de gazéification des hydrochars

THÈSE dirigée par :

M. BOSTYN Stéphane	Professeur, Université d'Orléans
Mme. BELANDRIA Veronica	Maître de conférences, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Mme. COURSON Claire	Maître de conférences, HDR, Université de Strasbourg
M. FERRASSE Jean-Henry	Professeur, Université d'Aix-Marseille

---

JURY :

M. DAYMA Guillaume	Professeur, Université d'Orléans, Président du jury
Mme. COURSON Claire	Maître de conférences, HDR, Université de Strasbourg, Rapporteure
M. FERRASSE Jean-Henry	Professeur, Université d'Aix-Marseille, Rapporteur
Mme. DUCOM Gaelle	Maître de conférences, INSA Lyon, Examinatrice
M. BOSTYN Stéphane	Professeur, Université d'Orléans, Directeur de thèse
Mme. BELANDRIA Veronica	Maître de conférences, Université d'Orléans, Co-Directrice de thèse
M. GOKALP Iskender	Directeur de recherche émérite, Invité
M. GELIX Franck	Global R&D Partner, Veolia, Invité

Remerciements

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse.

Je suis particulièrement reconnaissant à mes directeurs de thèse, Pr. Stéphane BOSTYN et Dr. Veronica BELANDRIA, pour leur soutien, leurs conseils et leur disponibilité tout au long de ces trois années. Votre guidance et vos encouragements ont été essentiels à la réussite de ce projet.

Je remercie également les membres de mon jury, Dr. Claire COURSON, Pr. Jean-Henry FERRASSE, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse, Pr. Guillaume DAYMA, Dr. Gaelle DUCOM, Pr. Iskender GOKALP et Dr. Franck GELIX pour avoir accepté de participer au jury. Je suis très honoré d'avoir compté sur votre expertise et votre bienveillance pour cette étape importante de ma carrière.

Je suis reconnaissant à l'ancienne (Dr. Philippe DAGAUT et Dr. Christian CHAUVEAU) et à la nouvelle direction (Dr. Nabiha CHAUMEIX et Dr. Stéphane MAZOUFFRE) du laboratoire ICARE pour leur accueil et leur soutien. Ils m'ont fourni les conditions nécessaires pour réaliser mon travail de thèse. Je tiens à remercier de même tous les membres du laboratoire pour leur accueil, leur soutien et leur bienveillance, en particulier, Isabelle, Fabrice, Nicolas, Valérie, Patrick, Toufik, Brahim, Benoit, Vincent, Stéphane, Laurent, Albertina, …

Je tiens à remercier également l'équipe OH et plus précisément Dr. Maxence LAILLIAU pour son aide précieuse dans la collecte des données. Son expertise et sa disponibilité ont été essentielles à la réalisation de ce projet.

Un grand merci à tous mes collègues doctorants, post-doctorants, stagiaires et amis : Ahlem, Hajar, Lydia, Zahraa et Brian, vous étiez ma deuxième famille. Diakaridia, Alejandra, Etienne, Corentin, Luis, Afiq et Agathe, c'était un plaisir de travailler ensemble dans la même équipe. Alka, Giorgia, Letitia, Fabian, Alaa, Bakr, Nesrine, Samuel, … je vous remercie pour les beaux moments.

Je remercie enfin mes proches, pour leur amour et leur soutien sans faille. En particulier, je tiens à remercier ma femme, ma lumière, Nour, pour son amour, son soutien et sa patience inconditionnels. Tu as été mon pilier tout au long de cette aventure. Je remercie également mes parents Antoine et Samira, et mon frère Georgio, pour leur amour, leur encouragement et leur sacrifice. Vous avez toujours été là pour moi, et je ne pourrais pas en être plus reconnaissant.

Table de Matières

Introduction générale 16
I. Chapitre I 20
I.1 Introduction 21
I.2 La ressource biomasse : Définition, composition et choix de matières premières 22
I.2.1 Composition chimique de la biomasse 24
I.2.2 Définition des matières lignocellulosiques 25
I.3 Les voies de transformations de la biomasse et choix du procédé 27
I.3.1 Transformations biologiques et physicochimiques 27
I.3.2 Transformations thermochimiques 27
I.4 Synthèse 50
I.5 Références 51
II. Chapitre II 59
II.1 Introduction 60
II.2 Présentation des méthodes d'analyse chimique 60
II.2.1 Méthode de Van Soest 60
II.2.2 Méthode de Carrier-Malardier 62
II.2.3 Méthode de Collard 64
II.3 Comparaison et évaluation des méthodes d'analyse chimique 65
II.3.1 Comparaison entre Van Soest et Carrier-Malardier 67
II.3.2 Comparaison entre Carrier-Malardier et Collard - Etude expérimentale 68
II.4 Stratégie pour le choix de la méthode 71
II.5 Synthèse 71
II.6 Références 72
III. Chapitre III 74
III.1 Introduction 75
III.2 Partie A : Optimisation du procédé HTC 76
III.2.1 Dispositif expérimental et protocole 76
III.2.2 Application de plan d'expérience à l'HTC 78
III.2.3 Optimisation et modélisation des paramètres opératoires de l'HTC 80
III.3 Partie B : Evaluation énergétique du procédé HTC 95
III.3.1 Contexte et objectif 97
III.3.2 Présentation des scénarios 97
III.3.3 Scénario A 98
III.3.4 Scénario B 111
III.3.5 Scénario C 116
III.3.6 Comparaison entre l'énergie disponible après HTC et l'énergie déjà présente dans les grignons secs 122
III.3.7 Impact du ratio biomasse/eau sur le bilan énergétique global 124
III.4 Synthèse 126
III.5 Références 127
IV. Chapitre IV 132
IV.1 Introduction 133
IV.2 Partie A : Etude préliminaire 134

IV.2.1 Dispositif et procédure expérimentaux 134
IV.2.2 Procédure expérimentale et conditions opératoires 136
IV.2.3 Effets des conditions opératoires sur la pyrolyse et la gazéification de la cellulose 137
IV.2.4 Résumé de la partie A du chapitre IV 157
IV.3 Partie B : Etude du potentiel énergétique des hydrochars de sous-produits agricoles 159
IV.3.1 Objectif 159
IV.3.2 Etude cinétique de la pyrolyse des hydrochars 160
IV.3.3 Caractérisation de la phase gazeuse 176
IV.4 Synthèse 185
IV.5 Références 186
Conclusions et perspectives 191
A. Annexe A 196
A.1 Méthode de Van Soest 196
A.2 Méthode de Carrier-Malardier 197
A.3 Méthode de Collard 199
A.4 Méthode Soxhlet 200
B. Annexe B 202
B.1 Caractérisation des matières premières et hydrochars 202
B.1.1 Analyse Ultime 202
B.1.2 Analyse immédiate 202
B.1.3 Détermination du pouvoir calorifique 204
B.1.4 Détermination de la chaleur spécifique Cp 205
B.2 Opération HTC et optimisation 205
B.2.1 Etalonnage de la puissance du four pour atteindre T_{HTC} (*Cas du : Réacteur autoclave agité de capacité 300 mL*) 205
B.2.2 Protocole expérimental en vue d'une opération HTC avec le réacteur autoclave agité 208
B.2.3 Estimation de l'enthalpie de la réaction d'HTC 209
B.2.4 Modélisation des propriétés des hydrochars de GO et AB 211
C. Annexe C 214
C.1 Méthodes d'analyse 214
C.1.1 Analyse thermogravimétrique 214
C.1.2 Analyse par µGC 215
C.2 Traitement des données ATG-µGC 215
C.2.1 Températures caractéristiques à la décomposition 215
C.2.2 Composition de la phase gazeuse 216
C.2.3 Rendements massiques des produits 217
C.2.4 Estimation du PCI 218
C.3 Descriptif des appareils d'analyse- Partie estimation des intermédiaires 218
C.3.1 Analyse par Chromatographie en phase gazeuse - CPG 218
C.3.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 222
C.4 Calcul du ratio ER 222

C.5 Résultats 224
C.5.1 Comparaison configurations du couplage ATG-µGC : hors-ligne et en ligne..... 224
C.5.2 Propriétés thermodynamiques 225
C.5.3 Rendement des produits 228
C.5.4 Composition de la phase gazeuse 231
C.5.5 Ratio H_2/CO 234

Table des figures

Chapitre I

Figure I-1 Méthodes d'extraction d'huile d'olive : Procédé discontinu par pressage (A), Procédé continu par centrifugation horizontale à trois phases (B) et à deux phases (C) [11] .22
Figure I-2 Plante d'agave Salmiana, piñas et bagasse.....23
Figure I-3 Structure moléculaire de la cellulose [24] 25
Figure I-4 Les principaux monomères constituants l'hémicellulose [28].....25
Figure I-5 Structures chimiques des composants de la lignine [29].....26
Figure I-6 Processus de combustion à l'échelle d'une particule [41].....28
Figure I-7 Courbe ATG et DTG de la pyrolyse des matières lignocellulosiques [26].....29
Figure I-8 Courbe d'équilibre de la réaction de Boudouard à 1 atm [52].....33
Figure I-9 Courbe d'équilibre de la réaction de formation du méthane à 1 atm [52].....34
Figure I-10 Evolution de la composition des produits de la réaction du reformage du char en fonction de la température à 1 atm [52].....34
Figure I-11 Schéma des différentes étapes de la torréfaction [40] 35
Figure I-12 Diagramme de phase de l'eau pure [64].....37
Figure I-13 Evolution de la constante diélectrique de l'eau pure en fonction de la température (a) à différentes pressions [65] et (b) à 100 bar [66].....38
Figure I-14 Evolution du produit ionique et de la masse volumique de l'eau en fonction de la température à deux pressions différentes (24 et 38 MPa) [67] 39
Figure I-15 La viscosité dynamique de l'eau pure en fonction de la température à deux pressions différentes (24 et 38 MPa) [67].....40
Figure I-16 Procédés de conversion thermochimique de la biomasse [40] 41
Figure I-17 Transformation des grignons d'olives en hydrochar par HTC.....44
Figure I-18 Diagramme de Van Krevelen [11].....49

Chapitre II

Figure II-1 Schéma descriptif de la méthode de Van Soest 61
Figure II-2 Schéma descriptif de la méthode de Carrier-Malardier 62
Figure II-3 Schéma descriptif de la méthode de Collard.....64

Chapitre III

Figure III-1 Schéma de procédé et principe expérimental de l'HTC 76
Figure III-2 Dispositif expérimental du réacteur autoclave non-agité 50 mL [2].....77
Figure III-3 Dispositif expérimental du réacteur autoclave agité 300 mL [1] 78
Figure III-4 Représentation graphique du plan d'expériences de Doehlert pour l'établissement d'un modèle du second degré avec deux facteurs.....79
Figure III-5 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur O (%) (a1 : GO, b1 : AB) et tracés de contour 2D correspondants (a2 : GO, b2 : AB) 82
Figure III-6 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur C (%) (a1 : GO, b1 : AB) et tracés de contour 2D correspondants (a2 : GO, b2 : AB) 83
Figure III-7 Diagramme de Van Krevelen pour les GO (a), l'AB (b) et les hydrochars produits à différentes températures et durées de traitement.....84
Figure III-8 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur TH (%) (a1 : GO, b1 : AB) et tracés de contour 2D correspondants (a2 : GO, b2 : AB) 85

Figure III-9 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur MV (%) (a1 : GO, b1 : AB) et les tracés de contour 2D correspondants (a2 : GO, b2 : AB).....86
Figure III-10 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur CF (%) (a1 : GO, b1 : AB) et les tracés de contour 2D correspondants (a2 : GO, b2 : AB).....87
Figure III-11 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur le taux de cendres (%) (a1 : GO) et les tracés de contour 2D correspondants (a2 : GO).....88
Figure III-12 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur RM (%) (a1 : GO, b1 : AB) et les tracés de contour 2D correspondants (a2 : GO, b2 : AB).....90
Figure III-13 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur le PCS (MJ/kg) (a1 : GO, b1 : AB) et les tracés de contour 2D correspondants (a2 : GO, b2 : AB).....91
Figure III-14 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur DE (a1 : GO, b1 : AB) et les tracés de contour 2D correspondants (a2 : GO, b2 : AB).....92
Figure III-15 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur RE (%) (a1 : GO, b1 : AB) et les tracés de contour 2D correspondants (a2 : GO, b2 : AB).....93
Figure III-16 Scénario A du procédé HTC avec séparation du produit liquide 98
Figure III-17 Schéma représentatif de l'échangeur thermique à contre-courant.....99
Figure III-18 Réacteur agité équipé d'isolation 103
Figure III-19 Profil de température atteinte par le système en fonction du temps pour les deux systèmes 1 et 2 (a) limite inférieure de 180°C, (b) limite supérieure de 250°C 104
Figure III-20 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur le bilan énergétique lors du démarrage du scénario A.....111
Figure III-21 Scénario B du procédé HTC avec récupération du résidu d'huile 111
Figure III-22 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur le bilan énergétique lors du démarrage dans le cas du scénario B.....116
Figure III-23 Diagramme du procédé HTC proposé dans le scénario C.....117
Figure III-24 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur le bilan énergétique lors du démarrage du scénario C 122

Chapitre IV

Figure IV-1 Dispositif expérimental du couplage ATG-µGC.....134
Figure IV-2 Configurations du couplage ATG-µGC : (a) hors-ligne et (b) en ligne 136
Figure IV-3 Courbes TG et DTG comparant la pyrolyse de la cellulose en utilisant deux creusets creux de matières différentes (Al_2O_3 et Pt/Ir) à 80°C/min.....139
Figure IV-4 Courbes TG et DTG comparant la pyrolyse de la cellulose en utilisant deux géométries différents de creuset à 100°C/min (a), 200°C/min (b) et 400°C/min (c).....140
Figure IV-5 Courbes TG et DTG en fonction de la température de la pyrolyse de la cellulose à 50, 100, 200, 400 et 800°C/min 143
Figure IV-6 Perte de masse et intervalles de température étudiés au cours de la pyrolyse de la cellulose à 80°C/min.....147
Figure IV-7 Evolution des espèces majoritaires en fonction de T (°C) durant la pyrolyse de la cellulose 151
Figure IV-8 Evolution d'O_2 en fonction du temps de récupération 152
Figure IV-9 Montage expérimental du branchement du sac.....153
Figure IV-10 Evolution des gaz en fonction du ratio ER [20].....154

Figure IV-11 Courbes TG et DTG en fonction de la température de la gazéification de la cellulose à différents ER 155
Figure IV-12 Courbes TG/DTG de la pyrolyse des échantillons 1 (a), 2 (b) et 3 (c) et 4 (d), 5 (e) et 6 (f) à différentes vitesses de chauffe 165
Figure IV-13 Evolution d'Ea de la pyrolyse de l'AB brute et de la lignine extraite de l'AB en fonction de α 171
Figure IV-14 Propriétés thermodynamiques: ΔH (a), ΔG (b) and ΔS (c) de la pyrolyse de (1) GO, HC1GO, HC2GO, and (2) AB, HC1AB, and HC2AB, à 100°C/min 175
Figure IV-15 Courbes TG/DTG de la gazéification à l'air (ER = 0,1) des échantillons 1 (a), 2 (b) et 3 (c) et 4 (d), 5 (e) et 6 (f) à différentes vitesses de chauffe 177
Figure IV-16 Distribution des produits durant la pyrolyse et la gazéification de tous les échantillons à différentes vitesses de chauffe 179
Figure IV-17 Composition de la phase gazeuse issue de la pyrolyse et de la gazéification de tous les échantillons à différentes vitesses de chauffe 181
Figure IV-18 Ratio H2/CO du gaz produit lors de la pyrolyse et la gazéification de tous les échantillons à différentes vitesses de chauffe 182
Figure IV-19 Evolution du PCI des gaz issus de la matrice GO par pyrolyse (a1) et par gazéification (a2), et de la matrice AB par pyrolyse (b1) et par gazéification (b2) 184

Annexe A

Figure A-1 Schéma descriptif de la méthode de Van Soest 196
Figure A-2 Schéma descriptif de la méthode de Carrier-Malardier 198
Figure A-3 Schéma descriptif de la méthode de Collard 199
Figure A- 4 Schéma descriptif du dispositif de l'extraction Soxhlet 201

Annexe B

Figure B- 1 Programme de chauffage en vue d'une analyse immédiate par ATG 203
Figure B- 2 Schéma descriptif d'une bombe calorimétrique 204
Figure B- 3 Photo du réacteur sans isolation 205
Figure B- 4 Photo du réacteur avec isolation 206
Figure B- 5 Profil de $T_{réacteur}$ en fonction du temps dans le cas sans isolation 207
Figure B- 6 $T_{réacteur}$ en fonction de la puissance du four dans le cas sans isolation 207
Figure B-7 Profil de $T_{réacteur}$ en fonction du temps dans le cas avec isolation 208
Figure B- 8 $T_{réacteur}$ en fonction de la puissance du four dans le cas sans isolation 208

Annexe C

Figure C-1 Schéma de l'analyseur STA 449 F3 de Netzsch 214
Figure C-2 Températures caractéristiques de la pyrolyse (exemple cellulose à 100°C/min creuset creux en Pt/Ir) 216
Figure C-3 Chromatogramme de la colonne DB1 dans le cas de l'expérience 7 (375-400°C) 220
Figure C-4 Chromatogramme de la colonne en alumine dans le cas de l'expérience 7 (375-400°C) 221
Figure C-5 Comparaison entre les deux configurations du couplage ATG-µGC (hors-ligne et en ligne) 224

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 Composition élémentaire chimique de biomasse (%massique) 24
Tableau I-2 Composition de la biomasse en matières lignocellulosiques, extractibles 26
Tableau I-3 Types de pyrolyse avec leurs conditions opératoires et leur distribution de produits 30

Chapitre II

Tableau II-1 Récapitulatif des méthodes de Van Soest, Carrier-Malardier et de Collard 65
Tableau II-2 Composition chimique du bois de Peuplier et de la fougère Pteris Vittata en appliquant les méthodes Carrier-Malardier et Van Soest [4] 67
Tableau II-3 Composition chimique des grignons d'olives et de la bagasse d'Agave Salmiana en appliquant la méthode de Carrier-Malardier 69
Tableau II-4 Composition chimique des grignons d'olives et de la bagasse d'Agave Salmiana en appliquant la méthode de Collard 70

Chapitre III

Tableau III-1 Matrice Doehlert pour deux facteurs 80
Tableau III-2 Analyse ultime des biomasses GO et AB brutes et de leurs hydrochars correspondants 81
Tableau III-3 Analyse immédiate des biomasses (GO et AB) et de leurs hydrochars correspondants 84
Tableau III-4 Performance du procédé HTC vis-à-vis l'application des hydrochars comme combustibles 89
Tableau III-5 Récapitulatif des effets de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur les différentes propriétés des hydrochars des deux matrices GO et AB 94
Tableau III-6 Valeurs de masses de GO et d'eau, de T_{max} atteintes par les systèmes 1 et 2 et des durées de chauffage mises pour atteindre ces températures 105
Tableau III-7 Valeurs des énergies estimées dans le but de déterminer $E_{réaction}$ 105
Tableau III-8 Résultats des énergies consommées et exploitables lors du scénario A 108
Tableau III-9 Bilan énergétique du scénario A sous trois régimes opératoires 110
Tableau III-10 Résultats des énergies consommées et exploitables lors du scénario B 114
Tableau III-11 Bilan énergétique du scénario B sous trois régimes opératoires 115
Tableau III-12 Résultats des énergies consommées et exploitables lors du scénario C 120
Tableau III-13 Bilan énergétique du scénario C sous trois régimes opératoires 121
Tableau III-14 Bilan énergétique/$E_{grignons\ secs}$ (%) pour les trois scénarios et pour différents régimes étudiés : démarrage, stationnaire et conditions adiabatiques 123
Tableau III-15 Résultats des énergies consommées et exploitables lors du scénario A dans le cas de l'AB (1/9 - 180°C – 30 min) 125
Tableau III-16 Résultats des énergies consommées et exploitables lors du scénario B dans le cas de l'AB (1/9 - 180°C – 30 min) 125
Tableau III-17 Bilan énergétique des scénarios A et B sous trois régimes opératoires dans le cas de l'AB (1/9 - 180°C – 30 min) 125

Chapitre IV

Tableau IV-1 Types de creusets utilisés et leurs caractéristiques 138

Tableau IV-2 Caractéristiques de la pyrolyse de la cellulose en utilisant deux creusets creux de matières différentes (Al_2O_3 et Pt/Ir) à 80°C/min 139
Tableau IV-3 Caractéristiques de la pyrolyse de la cellulose en utilisant deux géométries différents de creuset 141
Tableau IV-4 Travaux de la littérature sur la pyrolyse de la cellulose 142
Tableau IV-5 Données relatives aux courbes TG et DTG de la pyrolyse de la cellulose à différentes vitesses de chauffe 143
Tableau IV-6 Rendements des produits issus de la pyrolyse de la cellulose à différentes vitesses de chauffe 144
Tableau IV-7 Composition et pouvoir calorifique du gaz issu de la pyrolyse de la cellulose à différentes vitesses de chauffe 144
Tableau IV-8 Récapitulatif des conditions opératoires pour les 14 expériences.....147
Tableau IV-9 Évaluation de la répétabilité des analyses 149
Tableau IV-10 Liste non exhaustive des espèces détectées avec les différents appareils utilisés lors de la pyrolyse de la cellulose 150
Tableau IV-11 Données relatives aux courbes TG et DTG de la gazéification de la cellulose à différents ER 155
Tableau IV-12 Rendements des produits issus de la gazéification de la cellulose pour différents ER 155
Tableau IV-13 Composition et pouvoir calorifique du gaz issu de la gazéification de la cellulose pour différents ER.....156
Tableau IV-14 Analyse immédiate, composition élémentaire et chimique, et pouvoir calorifique supérieur des hydrochars HC1 et HC2 et leurs biomasses brutes 159
Tableau IV-15 Evolution des températures caractéristiques et de la masse résiduelle durant la pyrolyse des biomasses brutes et de des hydrochars 166
Tableau IV-16 Energies d'activation estimées par FWO, KAS et Friedman pour la pyrolyse de GO, AB et leurs hydrochars 170
Tableau IV-17 Facteurs pré-exponentiels A (s-1) pour la pyrolyse des GO, de l'AB et de leurs hydrochars respectifs estimés par l'approche de Kissinger 173
Tableau IV-18 Evolution des températures caractéristiques et de la masse résiduelle durant la gazéification des biomasses brutes et de leurs hydrochars 178
Tableau IV-19 PCI du gaz produit lors de la pyrolyse et la gazéification de tous les échantillons à différentes vitesses de chauffe 183

Annexe B

Tableau B-1 Tableau des masses, des fractions massiques et des PCS correspondants au calcul des bilans énergétique…….…… …….....213

Annexe C

Tableau C-1 Pentes des courbes d'étalonnages pour toutes les espèces - µGC 217
Tableau C-2 Appareils CPG utilisés et leurs caractéristiques 219
Tableau C-3 Coefficients d'étalonnages pour les espèces majoritaires – méthodes chromatographiques.....222
Tableau C-4 Enthalpie ΔH (kJ/mol) de la pyrolyse des biomasses et des hydrochars en fonction de α à différentes vitesses de chauffe.....225

Tableau C-5 Energie libre de Gibbs ΔG (kJ/mol) de la pyrolyse des biomasses et des hydrochars en fonction de α à différentes vitesses de chauffe.....226
Tableau C-6 Entropie ΔS (J/mol.K) de la pyrolyse des biomasses et des hydrochars en fonction de α à différentes vitesses de chauffe.....227
Tableau C-7 Rendements des produits issus de la pyrolyse et la gazéification de la cellulose à différentes vitesses de chauffe 228
Tableau C- 8 Rendements des produits issus de la pyrolyse et la gazéification de la matrice GO à différentes vitesses de chauffe.....229
Tableau C- 9 Rendements des produits issus de la pyrolyse et la gazéification de la matrice AB à différentes vitesses de chauffe.....230
Tableau C-10 Composition du gaz issu de la pyrolyse et la gazéification de la cellulose à différentes vitesses de chauffe 231
Tableau C- 11 Composition du gaz issu de la pyrolyse et la gazéification de la matrice GO à différentes vitesses de chauffe 232
Tableau C- 12 Composition du gaz issu de la pyrolyse et la gazéification de la matrice AB à différentes vitesses de chauffe 233
Tableau C-13 Ratio H_2/CO du gaz produit par la pyrolyse et la gazéification de tous les échantillons à différentes vitesses de chauffe 234

Abréviations

AIE	Agence Internationale de l'Energie
ATG	Analyse Thermogravimétrique
AB	Bagasse d'Agave Salmiana
CF	Carbone fixe, %
COD	Carbone organique dissous
HTC	Carbonisation hydrothermale
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
CV	Coefficient de variation
ICTAC	Comité International pour l'Analyse Thermique et la Calorimétrie
R	Constante de la loi des gaz parfaits, J/K.mol
TG	Courbe perte de masse par ATG, %
AGU	D-anhydroglucopyranose
DCO	Demande chimique en oxygène,
DE	Densification énergétique
DTG	Dérivée de la TG, %/min
FID	Détecteur à ionisation de flamme
TCD	Détecteur de conductivité thermique
t	Durée de traitement, min
Ea	Energie d'activation, kJ/mol
SF	Facteur de sévérité
A	Facteur pré-exponentiel, min^{-1}
SCWG	Gazéification à l'eau supercritique
HTG	Gazéification Hydrothermale
GO	Grignons d'olives
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HMF	Hydroxymethylfurfural
IRTF	Infra-Rouge à transformée de Fourrier
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
HTL	Liquéfaction Hydrothermale
MV	Matières volatiles, %
µGC	Micro-Chromatographie en phase gazeuse
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
NZE	Net Zero Emission
OMM	Organisation Météorologique Mondiale
FWO	Ozawa-Flynn-Wall
PCI	Pouvoir calorifique inferieur, MJ/kg
PCS	Pouvoir calorifique supérieur, MJ/kg
ER	Rapport d'équivalences
R_0	Reaction ordinate

RE	Rendement énergétique, %
RM	Rendement massique, %
RSM	Response surface methodology
AD	Solution détergente acide
ND	Solution détergente neutre
MS	Spectrométrie de masse
TH	Taux d'humidité, %
α	Taux de conversion
T_{max}	Température à DTG_{max} , °C
T_f	Température d'épuisement, °C
T_i	Température d'initiation, °C
T_{ref}	Température de référence, °C
T	Température, °C
ΔG	Variation de l'énergie de Gibbs, kJ/mol
ΔH	Variation de l'enthalpie, kJ/mol
ΔS	Variation de l'entropie, J/mol.K

Résumé

La carbonisation hydrothermale (HTC) est une voie prometteuse de valorisation énergétique de la biomasse humide. Elle permet de produire notamment un matériau combustible carboné appelé «hydrochar». L'objectif général de cette thèse est d'étudier le potentiel des hydrochars comme vecteurs énergétiques. Les hydrochars de cette étude sont obtenus par l'HTC de deux biomasses considérées comme déchets agricoles : les grignons d'olives (GO) et la bagasse d'Agave Salmiana (AB). La composition chimique de ces biomasses représente un facteur important pour les procédés thermochimiques. Une étude comparative de méthodes analytiques pour quantifier les constituants de la biomasse est réalisée. Une stratégie pour le choix de la méthode est également proposée. Outre la composition chimique, les conditions opératoires ont également un impact sur le procédé étudié. Un plan Doehlert est employé pour évaluer les effets de la température (T) et de la durée de traitement (t) sur les propriétés des hydrochars des GO et de l'AB. Les conditions optimales ciblant des pouvoirs calorifiques supérieurs, des rendements massiques et énergétiques élevés, sont déterminées. Une évaluation énergétique globale de l'HTC est en outre réalisée. Trois scénarios sont étudiés visant le devenir de la phase liquide issue de l'HTC. Des méthodologies de plan d'expériences et d'analyse de la surface de réponse ont permis de définir les plages de bilan énergétique positif pour chaque scénario. Par ailleurs, la pyrolyse et la gazéification couplées à l'HTC est une option intéressante permettant de convertir les hydrochars, en gaz riche en H_2, CO et CH_4. Deux hydrochars sont sélectionnés pour cette étude en fonction de la sévérité de l'HTC. Leurs comportements sont évalués sous des conditions opératoires variables telles que des vitesses de chauffe élevées (100 à 800°C/min) et des atmosphères réactives différentes. Une étude cinétique de la pyrolyse de ces hydrochars basée sur des modèles isoconversionnels est également menée. Elle montre que des relations de linéarité sont obtenues avec les modèles appliqués permettant de déterminer des énergies d'activation apparentes pour des taux de conversion du solide compris entre 0,1 et 0,7. De plus, il s'avère que l'HTC influence la décomposition de l'hydrochar pendant la pyrolyse, avec des variations selon la matière première. Par exemple, l'hydrochar provenant des GO est plus susceptible à la pyrolyse que celui provenant de l'AB. Finalement, les vitesses de chauffe élevées et la nature de l'atmosphère réactive ont également un impact sur les rendements des produits et la composition du syngas. Chaque matière première présente des variations propres en réponse aux paramètres susmentionnés. Les hydrochars les moins carbonisés produisent du syngas avec un pouvoir calorifique inférieur le plus élevé. Cela confirme l'effet bénéfique de l'HTC sur la pyrolyse et la gazéification de GO et AB.

Mots clés : Biomasse, déchets agricoles, composition chimique, carbonisation hydrothermale, Doehlert, bilan énergétique, pyrolyse, gazéification, étude cinétique, syngas, analyse thermogravimétrique.

Abstract

Hydrothermal carbonization is a promising route for the energetic valorization of wet biomass. It produces mainly a carbonaceous fuel material called "hydrochar". The objective of this thesis is to study the potential of hydrochars as energy carriers. The hydrochars in this study are obtained from the HTC of two biomasses considered as agricultural waste: olive pomace (GO) and Agave Salmiana bagasse (AB). The chemical composition of these biomasses is an important factor for thermochemical processes. A comparative study of analytical methods applied for biomass constituents' quantification is conducted. A strategy for the choice of the method is also suggested. In addition to the chemical composition, the operating conditions also have an impact on the process studied. A Doehlert plan is used to evaluate the effects of temperature (T) and treatment duration (t) on the properties of GO and AB hydrochars. Optimal conditions targeting higher calorific values, high mass and energy yields, are determined. An overall energy assessment of HTC is also carried out. Three scenarios regarding the becoming of HTC's liquid phase are studied. In addition, the association of Doehlert design and response surface methodology (RSM) allowed the definition of positive energy balance ranges for each scenario. Furthermore, pyrolysis and gasification can be combined with HTC to convert hydrochars into a gas rich in H_2, CO and CH_4. Two hydrochars are selected for this study based on the severity of the HTC process. Their behavior is studied under different operating conditions, such as high heating rates (100 to 800°C/min) and different reactive atmospheres. A kinetic analysis of the pyrolysis of these hydrochars is also carried out using isoconversional models. It demonstrates that linearity relations are obtained using the applied models, allowing for the determination of apparent activation energies for solid conversion rates ranging from 0.1 to 0.7. Furthermore, it was shown that HTC affects hydrochar breakdown during pyrolysis, with changes depending on the input material. Hydrochar derived from GO, for example, is more prone to pyrolysis than hydrochar derived from AB. Finally, high heating rates and reactive atmosphere influence the products yields and composition of the syngas. In response to these aforementioned conditions, each raw material shows distinct tendencies. Hydrochars with a lower carbon content yield syngas with the highest low heating value. This confirms HTC's positive effect on the pyrolysis and the gasification of GO and AB.

Keywords: biomass, agricultural waste, chemical composition, hydrothermal carbonization, Doehlert, energy balance, pyrolysis, gasification, kinetic analysis, syngas, thermogravimetric analysis.

Introduction générale

La découverte et l'exploitation des ressources fossiles peuvent être considérées comme la pierre angulaire de la prospérité, de la croissance et du développement de l'humanité. Le charbon, le pétrole et le gaz sont au centre du monde industrialisé depuis le début des années 1800 et ils constituent le principal moteur de la croissance économique et sociale dans le monde [1].

Au cours des cinquante dernières années, la consommation de combustibles fossiles a connu une croissance exponentielle. Cette augmentation est principalement due à l'industrialisation et à la croissance démographique et économique [2], [3].

Toutefois, l'exploitation des combustibles fossiles est limitée par divers facteurs telles que la sécurité d'approvisionnement qui se réfère à la quantité de ressources disponibles à long terme [1]. A cela viennent s'ajouter les conflits géopolitiques et sanitaires qui entraînent des évolutions au niveau des coûts des matières premières engendrant ainsi des problèmes socioéconomiques [1], [4].

Parallèlement, les combustibles fossiles sont principalement responsables des émissions massives de gaz à effet de serre (CO_2) dans l'atmosphère. Ces émissions contribuent de manière significative à la destruction de la couche d'ozone et au réchauffement climatique [1], [5].

Un changement structurel dans le secteur énergétique devient désormais de plus en plus urgent. Les énergies renouvelables telles que l'énergie solaire, éolienne, hydraulique et même la bioénergie présentent un grand potentiel dans la résolution de cette problématique.

Parmi ces ressources, la biomasse, considérée comme prometteuse, suscite un intérêt particulier, dû à son abondance, son accessibilité et sa versatilité. Elle fait partie du cycle de carbone sur terre. Elle représente d'ailleurs la partie biodégradable des produits végétaux et animaux. En outre, des types de déchets, tels que; les déchets issus de l'agriculture, de la transformation des aliments et de l'élevage, etc. [6] peuvent être également considérés comme source de biomasse. En effet, la production, la récolte, la transformation et la consommation de produits agricoles génèrent une quantité importante de biomasses [7]. Dans le cadre de cette thèse, deux types de résidus agricoles sont étudiés : les grignons d'olives (GO) provenant du Maroc et la bagasse d'Agave Salmiana (AB) provenant du Mexique. Ces résidus humides sont récupérés en grande quantité (des milliers de tonnes par an) lors de la production d'huile d'olive et de mezcal respectivement.

Ils sont d'ailleurs de bons candidats comme sources d'énergie potentielles. Ils peuvent contribuer aux besoins énergétiques pour les procédés de production d'huile d'olive ou de mezcal, et également pour le chauffage domestique dans leurs régions de production. Cependant, leur forte teneur en eau qui peut atteindre jusqu'à 70 %, requiert des étapes de séchage préalables à leur exploitation.

La valorisation de la biomasse se fait en effet par plusieurs types de transformations : biologiques, physicochimiques et thermochimiques. La carbonisation hydrothermale (HTC) est une voie thermochimique prometteuse de valorisation énergétique de la biomasse. L'avantage de ce procédé est qu'il ne nécessite pas de séchage préalable, ce qui le rend économiquement avantageux, en particulier pour la conversion de la biomasse humide [8]. Dans ce contexte, l'HTC offre ainsi une solution élégante pour valoriser les grignons d'olives (GO) et la bagasse d'Agave Salmiana (AB). Cette valorisation passe notamment par la production d'un matériau combustible carboné appelé «hydrochar». Ce solide présente un

potentiel attirant pour être utilisé dans diverses applications telles que dans les amendements des sols, pour l'adsorption de contaminants et pour l'utilisation énergétique.

L'objectif général de cette thèse est d'étudier le potentiel des hydrochars des GO et de l'AB en tant que vecteurs énergétiques, d'évaluer les performances énergétiques du procédé HTC, et de combiner l'HTC avec la pyrolyse et la gazéification afin de maximiser la valorisation de ces déchets agricoles traités. Cette thèse s'est déroulée à l'Institut de Combustion Aérothermique Réactivité et Environnement (ICARE) au centre national de la recherche scientifique (CNRS) à Orléans. Elle a été financée en partie par une bourse doctorale du Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation (MESRI).

Ce manuscrit de thèse se compose de quatre chapitres :

Le **Chapitre 1** est dédié à une synthèse bibliographique, portant sur l'étude de la valorisation énergétique de la biomasse, sa composition chimique ainsi que le choix de matières premières retenues dans ce travail. Les voies de conversions de la biomasse en produits énergétiques sont également abordées en mettant l'accent sur les transformations thermochimiques qui sont classées en transformations sèches et humides. La combustion, pyrolyse, gazéification et la torréfaction sont présentées comme procédés secs. Par ailleurs, une attention particulière est accordée aux transformations humides, et plus précisément l'HTC. Parmi les différentes voies de valorisation de l'hydrochar abordées dans ce chapitre, son utilisation énergétique de l'hydrochar est mise en avant. Le bilan énergétique de la carbonisation hydrothermale est également exposé afin d'évaluer son potentiel énergétique.

Le **Chapitre 2** est consacré à la comparaison des méthodes analytiques utilisées pour quantifier la composition chimique de la biomasse lignocellulosique. Trois méthodes distinctes de dosage y sont exposées en détail. Des résultats expérimentaux sont également présentés pour illustrer les analyses effectuées. En outre, une stratégie pour le choix de la méthode est proposée en fin du chapitre.

Le **Chapitre 3** se focalise sur le procédé de carbonisation hydrothermale. Dans un premier temps, le principe et le dispositif expérimental de l'HTC sont présentés. Ensuite, un plan d'expérience de type Doehlert est mis en œuvre afin d'étudier les effets de la température et de la durée de traitement sur les propriétés des hydrochars des GO et de l'AB. L'objectif est d'identifier les conditions opératoires optimales afin de produire les hydrochars présentant les propriétés adéquates à l'application énergétique. Dans un second temps, ce chapitre présente l'évaluation énergétique de ce procédé. Il regroupe trois scénarios différents visant le devenir de la phase liquide issue de l'HTC. Chaque scénario est subdivisé en opérations unitaires. Elles sont accompagnées d'une présentation détaillée des équations utilisées dans le calcul du bilan énergétique globale. Les méthodologies de plan d'expériences et d'analyse de surface de réponse, sont d'ailleurs utilisées pour définir les plages de bilan énergétique positif pour les trois scénarios.

Le **Chapitre 4** aborde le couplage de l'HTC avec la pyrolyse et la gazéification. C'est une option intéressante permettant de convertir les hydrochars des GO et de l'AB, en gaz synthétiques riches en H_2, CO et CH_4. Dans un premier temps, une étude préliminaire est présentée sur la pyrolyse et la gazéification de la cellulose. Cette étude explore l'impact des paramètres opératoires tels que la vitesse de chauffe, le type de creuset et le milieu réactionnel

sur ces procédés. La deuxième partie du chapitre est consacrée à l'étude des hydrochars. Les mécanismes et les paramètres cinétiques associés à leur pyrolyse, qui est une étape clé dans les processus de conversion thermochimique, sont d'abord déterminés. Ensuite, les effets des vitesses de chauffe élevées (de 100 à 800°C/min), de la nature de l'atmosphère réactive et de la sévérité de l'HTC sur leur pyrolyse et leur gazéification sont également étudiés.
Finalement ce manuscrit s'achève par une conclusion générale qui récapitule tous les résultats marquants. Des perspectives de travail y sont également présentées. Des annexes sont aussi à disposition pour apporter plus de détails sur différentes notions mentionnées tout au long de ce manuscrit.

Références

[1] G. Halkos and E.-C. Gkampoura, "Assessing Fossil Fuels and Renewables' Impact on Energy Poverty Conditions in Europe," *Energies*, vol. 16, no. 1, p. 560, Jan. 2023, doi: 10.3390/en16010560.

[2] H. Ritchie, M. Roser, and P. Rosado, "Energy," *Our World Data*, Oct. 2022, Accessed: Sep. 06, 2023. [Online]. Available: https://ourworldindata.org/fossil-fuels

[3] Z. Wang, Q. Bui, and B. Zhang, "The relationship between biomass energy consumption and human development: Empirical evidence from BRICS countries," *Energy*, vol. 194, p. 116906, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.energy.2020.116906.

[4] "Renewables 2022 – Analysis," *IEA*. https://www.iea.org/reports/renewables-2022 (accessed Jul. 18, 2023).

[5] J. Baek, "Do nuclear and renewable energy improve the environment? Empirical evidence from the United States," *Ecol. Indic.*, vol. 66, pp. 352–356, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.ecolind.2016.01.059.

[6] "Biomass explained - U.S. Energy Information Administration (EIA)." https://www.eia.gov/energyexplained/biomass/ (accessed Oct. 09, 2020).

[7] O. Azeta, A. O. Ayeni, O. Agboola, and F. B. Elehinafe, "A review on the sustainable energy generation from the pyrolysis of coconut biomass," *Sci. Afr.*, vol. 13, p. e00909, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.sciaf.2021.e00909.

[8] H. B. Sharma, A. K. Sarmah, and B. Dubey, "Hydrothermal carbonization of renewable waste biomass for solid biofuel production: A discussion on process mechanism, the influence of process parameters, environmental performance and fuel properties of hydrochar," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 123, p. 109761, 2020.

I. Chapitre I

Synthèse bibliographique –

Présentation des concepts

I.1 Introduction

L'industrialisation, la croissance démographique et économique ont entraîné une augmentation de la demande mondiale en énergie, d'où 80 % est fournie par les combustibles fossiles [1].

Effectivement, l'utilisation des combustibles fossiles est confrontée à des limitations en termes de ressources. La dépendance des systèmes économiques actuels à l'égard de ces sources d'énergie a suscité des préoccupations quant à l'offre limitée et à la demande croissante, ainsi que différentes contraintes [2]. Parmi celles-ci, les problèmes environnementaux et plus précisément, les émissions de gaz à effet de serre (CO_2) jouent un rôle prépondérant, étant la principale cause de la destruction de la couche d'ozone et du réchauffement climatique [3]. D'après le rapport annuel de l'OMM (Organisation Météorologique Mondiale) diffusé lors d'un communiqué de presse à Genève le 21 avril 2023 [4], des canicules record ont été enregistrées en Europe durant l'été. La chaleur extrême s'est accompagnée de conditions exceptionnellement sèches dans certaines régions. Cela a engendré un excès de décès liés à la chaleur en Europe qui a dépassé 15 000 au total en Espagne, en Allemagne, au Royaume-Uni, en France et au Portugal. Ainsi il est important de chercher des alternatives à ces énergies fossiles. Les énergies renouvelables présentent un grand potentiel dans la résolution de cette problématique. Ces ressources renouvelables comme l'énergie solaire, éolienne, hydraulique et éventuellement la bioénergie permettent de réduire les émissions de CO_2. En effet, un article récent de l'ONU du 2 mars 2023 [5], mentionne que « 550 millions de tonnes d'émissions de CO_2 ont été évitées grâce au déploiement accru de technologies d'énergie propre ».
Par ailleurs, l'exploitation des énergies renouvelables est en train d'augmenter actuellement afin d'atteindre l'objectif du projet « Net Zero Emission (NZE) by 2050 ». Ce projet est proposé par l'Agence Internationale de l'Energie (AIE). C'est un moyen pour le secteur énergétique mondiale d'atteindre la carboneutralité d'ici 2050, tout en assurant l'accès universel à l'énergie d'ici 2030 et en améliorant la qualité de l'air [6].

Parmi ces ressources, la biomasse retient toute l'attention comme vecteur énergétique. La biomasse représente la partie biodégradable des produits de végétaux ou d'animaux. Elle est considérée comme ayant un cycle de carbone neutre. En effet, la quantité de CO_2 émise lors de sa transformation énergétique par combustion est équivalente à celle qui est absorbée pendant la croissance des plantes par photosynthèse.

La transformation énergétique de la biomasse peut être réalisée suivant plusieurs voies. Le choix de la méthode de conversion dépend principalement des caractéristiques de la biomasse ainsi que de la forme recherchée dans son utilisation finale (gaz, liquide, solide), des normes environnementales, mais aussi des conditions économiques et des facteurs propres à chaque projet [7].

Ce chapitre vise à donner des notions essentielles à la compréhension des mots clés qui vont être utiles tout au long de la thèse. Ces notions seront dans un premier temps la définition de la biomasse, sa composition chimique et le type de biomasse retenues. Ensuite, les voies de conversions de la biomasse en vecteurs énergétique seront abordées en mettant l'accent sur les transformations thermochimiques classées en voie sèche (combustion, pyrolyse, gazéification et la torréfaction) et en voie humide (carbonisation hydrothermale).

I.2 La ressource biomasse : Définition, composition et choix de matières premières

D'après l'article L211-2 du code de l'Energie [8], la biomasse est définie comme étant « la fraction biodégradable des produits, des déchets et des résidus d'origine biologique provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales, de la sylviculture et des industries connexes, y compris la pêche et l'aquaculture, ainsi que la fraction biodégradable des déchets, notamment les déchets industriels ainsi que les déchets ménagers et assimilés lorsqu'ils sont d'origine biologique ».

En effet, la production, la récolte, la transformation et la consommation de produits agricoles génèrent une grande quantité de déchets de biomasse dans le monde entier [9]. Dans le cadre de cette thèse, deux matrices de biomasses ont été étudiées : les grignons d'olives (GO) et la bagasse d'Agave Salmiana (AB). La sélection de ces deux matrices a été possible grâce à des collaborations avec l'université de Meknès au Maroc et l'université de San Luis Potosi au Mexique. Une description de ces deux matrices est présentée ci-après.

Dans les pays méditerranéens, environ 500000 tonnes de grignons d'olive (GO) sont produites chaque année [10]. GO est un sous-produit de la production d'huile d'olive. Il peut contenir de l'eau, de la peau d'olive, de la pulpe et de l'huile résiduelle. Les GO étudiés dans cette thèse présentent par exemple un taux d'huile résiduelle de l'ordre de 7 % (extraction à l'hexane au Soxhlet). Ils contiennent aussi entre 45 et 55 % d'eau [11]. D'ailleurs, la teneur en humidité du GO peut atteindre 70 % selon la technique d'extraction de l'huile d'olive [12].
Trois méthodes d'extraction sont présentées dans la figure I-1. Le type de grignons d'olives dépend ainsi de la technique appliquée.

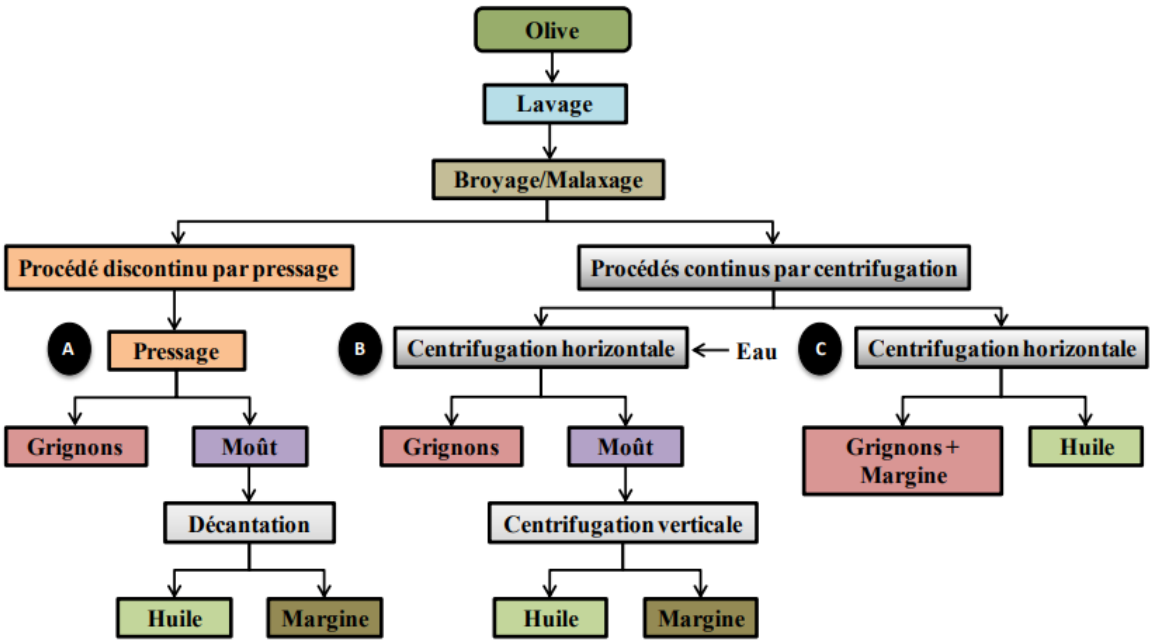


Figure I-1 Méthodes d'extraction d'huile d'olive : Procédé discontinu par pressage (A), Procédé continu par centrifugation horizontale à trois phases (B) et à deux phases (C) [11]

A- Procédé discontinu par pressage :

Ce procédé consiste à appliquer des pressions élevées (à l'aide de presses hydrauliques ou à vis métallique) à la pâte issue du broyage et malaxage des olives lavées. Les grignons d'olives sont après récupérés et l'huile et la margine sont séparées par décantation.

B- Procédé continu à centrifugation à trois phases :

Ce procédé consiste à séparer la pâte par centrifugation en huile, grignons d'olives et margine. Ce système est équipé de deux centrifugeuses : une horizontale pour la séparation des grignons d'olives de la phase liquide ; une verticale pour séparer l'huile et la margine. Sans oublier de mentionner que de l'eau tiède est ajoutée avant la centrifugation horizontale afin de fluidifier et diluer la pâte.

C- Procédé continu à centrifugation à deux phases :

Ce dernier consiste à séparer l'huile du mélange grignons et margine par centrifugation horizontale de la pâte sans ajout d'eau.

Ces trois méthodes ont été plus détaillées dans la thèse de Missaoui [11].

Dans le cadre de cette thèse, seuls les GO provenant de l'extraction d'huile par centrifugation à trois phases sont étudiés (procédé B). Ces grignons proviennent d'une unité semi-industrielle située à Meknès au Maroc, où ils sont récupérés et séchés au soleil à l'air libre (humidité résiduelle de 7 %). Ils sont ensuite stockés dans des sacs en plastiques et conservés au frais à 5°C.

De l'autre côté du monde, en particulier au Mexique, des tonnes de déchets agricoles sont produites. La bagasse d'Agave Salmiana (AB) est parmi ces produits, générée par le procédé de fabrication du mezcal : une boisson alcoolisée du patrimoine mexicain.

Après avoir enlevé les feuilles et racines de l'agave, une forme de tête riche en fructane est récupérée appelée « piña » [13]. Ces dernières subissent une extraction solide/liquide pour séparer les sucres fermentescibles (principalement composés de fructose) du résidu solide humide appelé bagasse (contenant un taux d'humidité de l'ordre de 70 %) [14]. Le sirop par la suite est transformé en mezcal. Ce procédé est détaillé dans les travaux de Sangaré [13], [14].

La figure I-2 montre l'agave Salmiana, ses piñas et la bagasse.

Figure I-2 Plante d'agave Salmiana, piñas et bagasse

La région de San Luis Potosi au Mexique produit environ 720 000 litres/an de mezcal à partir d'agave Salmiana. Pour un litre de mezcal produit, 15 à 20 kg de l'AB sont générés [13], [15]. On estime que cette industrie génère plus de 141 tonnes de bagasse par mois, ce qui est une préoccupation environnementale en raison de son volume de production considérable [13].

La bagasse d'agave Salmiana utilisée dans cette étude est recueillie dans la distillerie « Ipiña » située à San Luis Potosi. Une fois récupérée, elle est séchée à l'air libre au soleil (humidité résiduelle 5 %) pour qu'elle soit stockée et ensuite transportée du Mexique vers la France.

Ainsi de part leurs grandes quantités et part la pollution environnementale qu'ils peuvent occasionner, ces déchets sont des bons candidats pour une utilisation comme source d'énergie. Par conséquent, l'application du GO et de l'AB comme combustibles, pourrait contribuer aux besoins énergétiques nécessaires à la production d'huile d'olive et du mezcal ou à la production de chauffage domestique. Cependant de part leurs forts taux d'humidité, des procédés de séchage devraient être considérés [12], [15].

I.2.1 Composition chimique de la biomasse

La biomasse est constituée majoritairement de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et d'azote qui se retrouvent dans une forme complexe de polymères. Le soufre et certains composés inorganiques peuvent s'y trouver également en petites quantités [16]. Ces polymères, appelés matières lignocellulosiques, sont principalement : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine constituant les matières lignocellulosiques [17].

La composition élémentaire de matrices semblables ou comparables à GO et AB est présentée dans le tableau I-1.

Tableau I-1 Composition élémentaire chimique de biomasse (%massique)

Biomasse	**Analyse élémentaire ultime (%)**					**Référence**
	C	**H**	**O**	**N**	**S**	
Grignons d'olives	52,47	6,25	36,75	1,53	-	[18]
Grignons d'olives	49,61	6,40	41,76	0,58	0,05	[19]
Taille d'oliviers	48,3	6,1	40,0	1,5	-	[20]
Pulpe d'olives	50,3	5,8	39,2	1,6	-	[20]
Bagasse d'Agave	41,25	5,96	43,14	2,00	0,05	[21]
Bagasse d'Agave Angustifolia	45	5	49	1	-	[22]
Bagasse d'Agave Salmiana	41,72	1,69	49,26	0,42	-	[23]

I.2.2 Définition des matières lignocellulosiques

I.2.2.1 La cellulose

La cellulose est un homopolymère syndiotactique linéaire de formule moléculaire $(C_6H_{10}O_5)n$. Elle est composée d'unités D-anhydroglucopyranose (AGU), communément appelées unités de glucose. Ces dernières sont liées entre elles par des liaisons β-(1,4)-glycosidiques, en formant un dimère appelé cellobiose [24]. L'assemblage de chaînes de cellulose forment des microfibrilles qui à leur tour constituent les fibres de cellulose. Ces dernières sont liées à la fois par l'hémicellulose et la lignine [25]. La cellulose se dégrade thermiquement à des températures entre 315°C et 400°C [26]. La structure moléculaire de la cellulose est présentée dans la figure I-3.

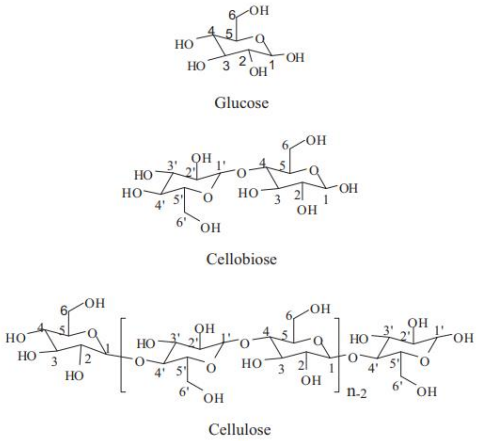


Figure I-3 Structure moléculaire de la cellulose [24]

I.2.2.2 L'hémicellulose

L'hémicellulose, comme la cellulose est composée de sucres. Cependant, l'hémicellulose est amorphe et beaucoup plus diversifiée. Elle est constituée de glucose, de mannose, de galactose, de xylose, d'arabinose, et des acides O-méthyl-glucuronique et galacturonique. Cela en fait de l'hémicellulose un hétéropolysaccharide. De plus l'hémicellulose a un degré de polymérisation d'environ 200, ce qui signifie que chaque chaîne d'hémicellulose a environ 200 monomères liés entre eux [27]. L'hémicellulose commence à se dégrader à des températures plus basses via diverses réactions de déshydratation, désacétylation et dépolymérisation à des températures comprises entre 220°C et 315°C [25], [26]. La figure I-4 expose les principaux monomères constituants l'hémicellulose.

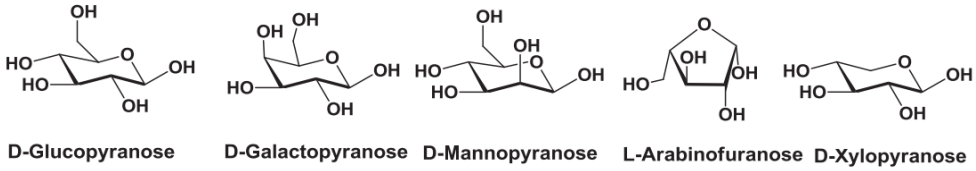


Figure I-4 Les principaux monomères constituants l'hémicellulose [28]

I.2.2.3 La lignine

La lignine est un polymère phénolique complexe qui joue plusieurs rôles dans la cellule végétale. Elle agit comme support mécanique, facilite le transport d'eau, et défend la cellule contre les pénétrations des microbes et des pathogènes [27]. Elle est composée chimiquement d'un réseau d'unités de phénylpropanoïdes comme l'alcool p-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique. Ces monolignols sont formés des unités de base comme le p-hydroxyphényle, le gaïacyle et le syringyle [27]. La lignine subit une dégradation thermique entre 150°C et 900°C [26]. De plus la vitesse des réactions de dégradation de la lignine est plus lente que celles de la cellulose et l'hémicellulose [25]. Les composants chimiques de la lignine sont présentés par la figure I-5.

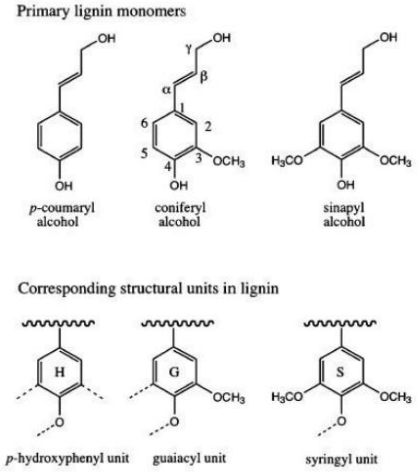


Figure I-5 Structures chimiques des composants de la lignine [29]

Le tableau I-2 présente la composition chimique de quelques matrices comparables aux GO et AB.

Tableau I-2 Composition de la biomasse en matières lignocellulosiques, extractibles

Biomasse	Composition chimique (%)				Référence
	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Extractibles	
Taille d'oliviers	7,1	48,6	14,0	25,0	[30]
Grignons d'olives	18,33	15,73	38,55	-	[31]
Bagasse d'Agave	41,86	4,41	7,04	-	[21]
Bagasse d'Agave Angustifolia	67,01	25,18	6,25	2,50	[32]

La composition chimique de la biomasse est déterminée à l'aide de différentes méthodes analytiques telles que la méthode de Van Soest [33] ou la méthode de Carrier-Malardier qui est basée sur des normes TAPPI [34], [35] par exemple. Chaque méthode donne des résultats différents en termes de composition. Cette disparité de résultats peut être attribuée à

l'application de procédures et d'étapes expérimentales différentes. Afin de répondre à cette problématique, le chapitre II met en évidence différentes méthodologies et compare leurs résultats. Cela permet de fournir des exemples concrets des analyses effectuées avec ces différentes méthodes.

D'ailleurs, les proportions et la composition que ce soit en matières lignocellulosiques ou en éléments chimiques dépendent d'une manière directe de la nature et de l'origine de la biomasse, ainsi que de ses conditions de culture [36].

I.3 Les voies de transformations de la biomasse et choix du procédé

La biomasse peut être convertie en plusieurs formes d'énergie utiles par différents types de procédés : biologiques, physicochimiques et thermochimiques.

I.3.1 Transformations biologiques et physicochimiques

Les transformations biologiques se concentrent le plus sur la formation du biogaz ou du bioéthanol. Elle est basée sur la fermentation des sucres produits par l'hydrolyse de la matière lignocellulosique sous l'action d'enzymes, de bactéries, et des microorganismes [37]. Tandis que les procédés physicochimiques sont le plus souvent considérés comme étapes de prétraitement impliquant aucune transformation chimique (systèmes d'extraction des huiles par exemple) [38].

I.3.2 Transformations thermochimiques

Les conversions thermochimiques sont définies comme les transformations chimiques de la matière sous l'effet de la chaleur [37]. Ces conversions ont des rendements plus élevés que les procédés biologiques et des temps de réaction plus rapides (quelques secondes ou minutes pour les procédés thermochimiques par rapport à plusieurs jours, semaines ou plus pour les conversions biologiques). De plus, elles présentent une capacité supérieure à décomposer les composés organiques. Par exemple, la lignine ne peut pas être complètement décomposée par voie biologique, alors qu'elle est décomposable via les méthodes thermochimiques [38]. En outre, les procédées thermochimiques génèrent des produits sous les trois formes : solide, liquide et gaz.

Les procédés de conversion thermochimique couramment utilisés sont la combustion, la pyrolyse, la gazéification, la torréfaction, et les procédés hydrothermaux. Ces opérations dépendent de l'apport en oxygène, des températures de traitement ainsi que de la nature de la matière à traiter, notamment de sa teneur en eau. En fonction de cette dernière, les procédés thermochimiques peuvent être classés en procédés secs ou procédés humides [39], [40].

I.3.2.1 Les procédés de transformations thermochimiques en voie sèche

I.3.2.1.a La combustion

La combustion est définie comme une réaction exothermique entre un combustible et l'oxygène pour produire principalement du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau [41]. La combustion dégage principalement de la chaleur. Elle a lieu entre 750°C et 1500°C [40].

Le processus de combustion commence à la surface de la particule et se propage vers le centre : cela débute avec une étape de séchage, puis une étape de pyrolyse où des matières volatiles sont libérées du carburant sous forme de gaz sous l'effet de la chaleur où elles brûlent lorsqu'elles sont mélangées à l'oxygène. La combustion de la phase gazeuse est plus rapide que celle de la phase solide, et cette dernière conserve principalement sa forme pour être réduite à des cendres [41]. La figure I-6 schématise le processus de combustion d'une particule.

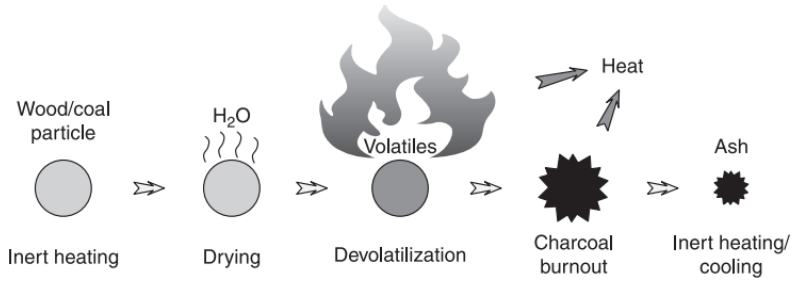


Figure I-6 Processus de combustion à l'échelle d'une particule [41]

I.3.2.1.b La pyrolyse

La pyrolyse est un procédé thermochimique qui se base sur la dégradation thermique de la matière dans des conditions inertes (absence de l'oxygène) sur un intervalle de températures entre 300°C et 1000°C, généralement.

Le mécanisme de la pyrolyse se fait en trois étapes principales simplifiées [42], [43]:

1. L'évaporation initiale de l'humidité libre dans la matière première ;
2. La dépolymérisation (fragmentation) et dévolatilisation dues à la décomposition de la matière ;
3. La formation du résidu solide (char) due à des réactions de repolymérisation et de recondensation.

Après l'élimination de l'humidité de la biomasse, chacun des composants lignocellulosiques est décomposé à une gamme de températures spécifique comme déjà mentionné dans la section I.2.2. L'ordre de décomposition est le suivant : L'hémicellulose se décompose d'abord à partir de 220°C tout en ayant une décomposition maximale à 268°C. Cela est probablement en raison de sa structure amorphe qui possède la plus faible stabilité thermique [26], [43]. Ensuite la cellulose se décompose à des températures plus élevées de l'ordre de 315 à 400°C en présentant une décomposition maximale à 355°C. Quant à la lignine, sa décomposition se produit lentement dans une large plage de température comprise entre 160 et 900°C [26].

La dégradation des matières lignocellulosiques est présentée par la figure I-7. Cette figure représente une courbe d'analyse thermogravimétrique qui trace la variation de masse en fonction de la température pour ces composés [26].

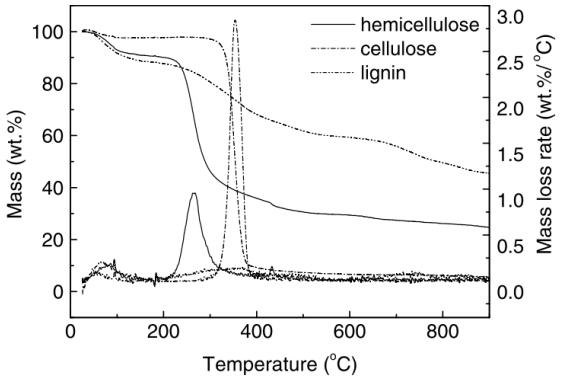


Figure I-7 Courbe ATG et DTG de la pyrolyse des matières lignocellulosiques [26]

Durant la dévolatilisation, plusieurs composants organiques se forment comme le crésol, le phénol, le gaïacol, le lévoglucosan, le furfural, le lévomannosan et le 5-hydroxyméthylfurfural qui peuvent être récupérés sous forme de bio-huile via un système de condensation. Par ailleurs, des matières volatiles libérées durant la deuxième étape de la pyrolyse peuvent soit se polymériser et se condenser pour en faire partie du char, soit se craquer (se décomposer) pour former des gaz incondensables appelé syngas [43]. Celui-ci est principalement formé de dihydrogène (H_2) et monoxyde de carbone (CO) ainsi que des gaz permanents tels que le méthane (CH_4), l'acétylène (C_2H_2), l'éthylène (C_2H_4) et l'éthane (C_2H_6) ; et des molécules organiques plus légères comme le formaldéhyde, le méthanol, l'acide acétique, l'acide formique, l'hydroxyacétone et l'éthanal (qui peuvent également être récupérées dans la phase liquide) [43].

Par conséquent, la pyrolyse de la biomasse engendre la décomposition de la matière en trois phases : solide (appelée char), liquide (bio-huile) et gaz. Les propriétés et les proportions de ces produits sont influencées par la nature de la matière première et par les conditions opératoires du procédé.

A- Les produits de la pyrolyse

1) La phase gazeuse produite lors de la pyrolyse est riche en CO, H_2, CH_4 et CO_2 [44]. Elle peut également contenir des espèces chimiques tels que le C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6 et C_6H_6 [44]. Sa composition varie en fonction des conditions opératoires. La température, par exemple, a un impact sur les équilibres chimiques. Ces équilibres sont décrits dans la section I.3.2.1.c.
2) La bio-huile, également connue sous le terme de goudron : est le liquide obtenu par la condensation des vapeurs produites lors de la pyrolyse. Il s'agit d'un liquide brun-noir avec une masse volumique d'environ 1200 kg/m3 et une viscosité variante entre 10 et 1000 cP. Son pH se situe entre 2 et 4 en raison de la présence d'acides organiques, ce qui lui confère des propriétés corrosives. De plus, elle est chimiquement instable et son stockage à long terme (vieillissement) peut entraîner des réactions chimiques qui la rendent plus visqueuse. Ce liquide est récupéré à l'aide de systèmes de condensation [25], [43].

3) Le char est la phase solide produite par la pyrolyse. Il s'agit d'un matériau solide carboné issu d'une structure aromatique polycyclique. Le rendement, en char obtenu par pyrolyse de la biomasse, se situe généralement entre 5 et 50 % en masse en fonction des conditions opératoires. La formation de char est probablement due aux réactions de réarrangements inter et intramoléculaires. Ce solide possède une structure morphologique poreuse. Il peut être utilisé dans diverses applications, telles que les amendements de sols, les catalyseurs, les combustibles, et même dans le traitement des effluents gazeux ou liquides par adsorption [43].

L'évolution de ces phases dépend principalement des conditions thermiques appliquées à la biomasse. Elles feront apparaitre différents types de procédés classés en fonction de la vitesse de chauffe nommés : (1) pyrolyse lente, (2) pyrolyse rapide et (3) pyrolyse flash.

B- Les types des procédés de pyrolyse

Le tableau I-3 présente les trois types de pyrolyse et en quoi ils diffèrent en termes de conditions opératoires et de distribution de produits.

Tableau I-3 Types de pyrolyse avec leurs conditions opératoires et leur distribution de produits

	Pyrolyse lente	**Pyrolyse rapide**	**Pyrolyse flash**
Température (°C)	400-900	450-850	600-1200
Vitesse de chauffe (°C/s)	0,1-10	10-200	>1000
Durée (min)	>5	10-25	<1
Temps de séjour des vapeurs (s)	≤550	0,5-10	<0,5
Rendement de char (%)	25-50	15-25	5-15
Rendement de bio-huile (%)	20-40	60-75	25-40
Rendement de gaz (%)	10-25	10-20	50-60

1) Pyrolyse lente : Elle est effectuée généralement à des températures comprises entre 400 et 900°C. Elle se caractérise par une vitesse de chauffe lente (0,1–10°C/s) et un temps de séjour de vapeurs allant jusqu'à 550 s. Elle produit majoritairement la phase solide avec un rendement de l'ordre de 50 %. Ce dernier diminue avec l'augmentation de la température favorisant la formation et l'émission des volatiles [43].
2) Pyrolyse rapide : Elle est effectuée généralement à des températures comprises entre 450 et 850°C avec des vitesse de chauffe comprises entre 10 et 200°C/s. Le temps de séjour de vapeurs est de l'ordre de 0,5-10 s. Elle est réputée par la formation de bio-huile comme produit principal (rendement compris entre 60 et 75 %) [43].
3) Pyrolyse flash : Elle est réalisée à des températures comprises entre 600 et 1200°C. Elle est caractérisée par des vitesses de chauffe élevés (de l'ordre > 1000 °C/s) et d'un temps

de séjour de vapeurs court (< 0,5 s). Elle favorise la production de volatiles, qui peuvent être récupérés sous forme de bio-huile ou de gaz de synthèse incondensable [43].

Comme mentionné précédemment, les conditions opératoires affectent les propriétés et les fractions des produits de la pyrolyse [44]. Parmi ces conditions, la taille de particules de biomasse présente un effet important sur ce procédé. Ce paramètre influence la distribution des produits. En effet, l'augmentation de la taille de particules entraîne des gradients de température plus prononcés à l'intérieur de l'échantillon, ce qui engendre l'augmentation du rendement du char et la réduction de celui de gaz [45]–[47]. La taille de particules affecte également la composition du gaz produit, où la teneur en H_2 et CO diminue tandis que celle de CO_2 augmente à mesure que la taille de particule augmente [46].

La décomposition thermique par pyrolyse est souvent étudiée par une analyse thermogravimétrique (ATG). Cette approche se base sur l'évolution de masse de l'échantillon en fonction de la température. En effet, les données de l'ATG à différentes vitesses de chauffe peuvent être utilisée aussi pour étudier les caractéristiques cinétiques du comportement thermique de la biomasse [48]. Dans le chapitre IV du manuscrit, une étude détaillée du procédé de pyrolyse par ATG est présentée, en se concentrant sur diverses matières organiques telles que la cellulose et les hydrochars issus de la carbonisation hydrothermale des GO et de l'AB (cf. section I.3.2.2.c). Cette étude aborde également la cinétique de la pyrolyse ainsi que l'influence des différentes conditions opératoires, telles que la vitesse de chauffe et le type de creuset utilisé.

I.3.2.1.c La gazéification

La gazéification est un procédé endothermique durant lequel la matière première (biomasse, charbon, etc.) est chauffée à des températures comprises entre 700 et 1200°C en présence d'un agent oxydant. Cet agent est généralement de l'oxygène apporté en conditions de déficit stœchiométrique. Cette gazéification convertit les matières carbonées en un gaz de synthèse appelé syngas [38], [49].

Le gaz de synthèse est majoritairement constitué de CO, H_2, CH_4 et CO_2 mais il peut inclure des goudrons qui affectent défavorablement les performances du procédé. Les goudrons ainsi que les cendres produites sont considérés comme des sous-produits éventuellement valorisables. Par ailleurs, un solide résiduel nommé char est également récupéré en faible proportion [38].

Il existe divers types de gazéification où la source de l'oxydant est différente. Ce dernier peut être apporté par l'air, par du dioxygène, par du CO_2 ou de la vapeur d'eau. Le choix de l'agent gazéifiant affecte le pouvoir calorifique du gaz produit [50].

A- Les réactions de gazéification

La gazéification a lieu suivant plusieurs étapes [51]:

1) La déshydratation (endothermique) : c'est l'évaporation de l'eau contenue dans la matière première. La quantité de chaleur requise à cette étape est proportionnelle au taux d'humidité de la matière à traiter. Cette étape peut être envisagée comme terminée lorsqu'une température de 150°C est atteinte.

2) La pyrolyse (endothermique) : c'est la décomposition thermochimique de la matrice de la matière carbonée qui a lieu dans un intervalle de température de 250-700°C. Elle consiste dans le craquage des liaisons chimiques pour former des molécules de masses molaires inférieures. Dans cette étape, trois phases de produits sont obtenues : solide, liquide/condensée et gazeuse. Les proportions de ces produits dépendent du type du gazéifieur. Cette étape peut être schématisée par la réaction suivante [46] :

$$C_xH_yO_z \leftrightarrow aH_2 + bCO + cCO_2 + dCH_4 + eH_2O_{(g)} + fC_{2+} \quad \text{(R.I-1)}$$

3) L'oxydation (exothermique) : L'oxydation est réalisée dans des conditions d'insuffisance d'oxygène par rapport à la stœchiométrie pour n'oxyder qu'une partie du carburant. Les réactions principales qui ont lieu sont :

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \; \Delta H^0 = -394 \frac{kJ}{mol} \quad \text{(R.I-2)}$$

$$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO \; \Delta H^0 = -111 \frac{kJ}{mol} \quad \text{(R.I-3)}$$

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O \; \Delta H^0 = -242 \frac{kJ}{mol} \quad \text{(R.I-4)}$$

4) La réduction : c'est l'étape qui implique la réactivité entre tous les produits des étapes précédentes entraînant la formation du gaz de synthèse final. Les réactions principales qui ont lieu sont :

$$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO \;\; \Delta H^0 = 172 \frac{kJ}{mol} \quad \text{Réaction de Boudouard (R.I-5)}$$

$$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 \;\; \Delta H^0 = 131 \frac{kJ}{mol} \quad \text{Reformage du char (R.I-6)}$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \;\; \Delta H^0 = -41 \frac{kJ}{mol} \quad \text{Réaction Water} - \text{Gas shift (R.I-7)}$$

$$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 \;\; \Delta H^0 = -75 \frac{kJ}{mol} \quad \text{Méthanation (R.I-8)}$$

Il s'agit de réactions d'équilibre entraînant une coexistence entre les produits et les réactifs. Leurs rapports de concentration sont régis par les lois de la thermodynamique. Selon le principe de Le Chatelier, les réactions endothermiques telles que R.I-5 et R.I-6 sont favorisées lorsque la température augmente, ce qui entraîne un déplacement de l'équilibre vers la formation de produits. En revanche, les réactions exothermiques telles que R.I-7 et R.I-8 sont favorisées à basses températures. Ainsi, la température joue un rôle primordial dans la détermination de la composition du gaz de synthèse.

Une étape supplémentaire, consistant dans la décomposition des goudrons, peut également être incluse afin de prendre en compte la formation d'hydrocarbures légers [51]. Cette étape est connue sous le terme de craquage ou cracking des goudrons.

L'équilibre peut être défini comme l'état limite vers lequel la réaction se produit quand on lui donne suffisamment de temps [52]. L'influence de la température sur certains équilibres chimiques est présentée dans la section suivante.

B- Influence de la température sur l'équilibre chimique

L'équilibre de Boudouard (réaction R.I-5) à 1 atm est représenté ci-dessous. La figure I-8 indique qu'à une température de 650°C seulement environ 40 % du CO_2 est converti en CO. Le graphique montre également que les températures élevées favorisent la formation de CO, mais il faut prendre en compte que cette réaction est hautement endothermique, elle est principalement entretenue par la chaleur dégagée par les réactions de combustion.

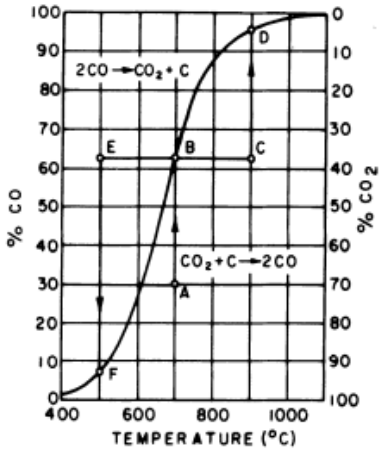


Figure I-8 Courbe d'équilibre de la réaction de Boudouard à 1 atm [52]

En pratique, le CO_2 produit par la combustion ne se convertit pas totalement via Boudouard. Cela peut être dû à un temps de séjour court ou l'opération à des températures modérées.

Contrairement à la formation de CO, la production de méthane est exothermique et elle est favorisée à des basses températures. Il est aussi produit par deux autres réactions :

$$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O \; \Delta H^0 = -206 \frac{kJ}{mol} \qquad \text{(R.I-9)}$$

$$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O \; \Delta H^0 = -165 \frac{kJ}{mol} \qquad \text{(R.I-10)}$$

La courbe d'équilibre de la réaction de formation de méthane à 1 atm est présentée ci-dessous (figure I-9). Plus la température augmente, moins de CH_4 est formé et l'équilibre évolue donc dans le sens à produire le C et le H_2. Le CH_4 ne peut pas être produit à 1000°C. Par ailleurs, il est intéressant d'avoir une proportion élevée de méthane dans le produit final puisqu'il possède un pouvoir énergétique important.

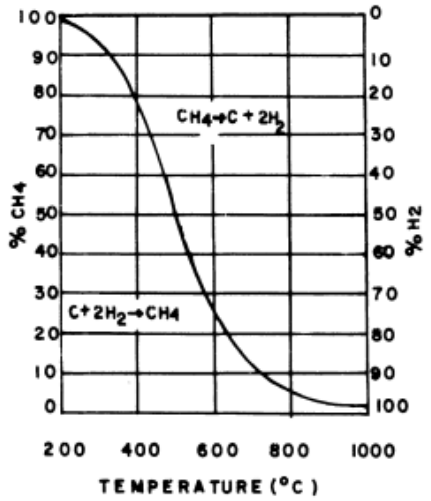


Figure I-9 Courbe d'équilibre de la réaction de formation du méthane à 1 atm [52]

En ce qui concerne les réactions où l'eau intervient, comme le reformage du char et la réaction du water gas shift, elles équilibrent la formation du CO et du H_2. La figure I-10 présente la composition des produits de la réaction du reformage du char en fonction de la température à 1 atm.

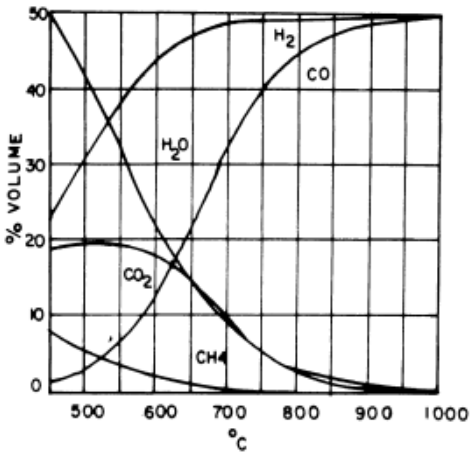


Figure I-10 Evolution de la composition des produits de la réaction du reformage du char en fonction de la température à 1 atm [52]

Par ailleurs, la présence d'eau influence cette réaction, hautement endothermique, engendrant une baisse de température dans le système.

La combinaison de toutes les réactions citées ci-dessus permet la compréhension de la composition de la phase gazeuse lors d'une gazéification [52].

Le syngas riche en CO et H_2 pouvant être utilisée pour la production de chaleur et d'électricité dans les moteurs ou les turbines par exemple. Le syngas est également utilisé pour produire divers produits chimiques industriels et hydrocarbures liquides, y compris le naphta, l'essence, le kérosène, le méthanol, l'ammoniac, etc. [53]. Ainsi, il est crucial de caractériser (tant qualitativement que quantitativement) le syngas produit lors de la pyrolyse et de la gazéification. Il est tout aussi important de comprendre comment les différentes conditions

opérationnelles influencent son rendement et sa composition, en vue de son éventuelle valorisation. Cette approche est exposée dans le chapitre IV, où la pyrolyse et la gazéification sont respectivement étudiées. Le syngas produit au cours de cette thèse est caractérisé à l'aide de techniques analytiques détaillées dans les chapitres suivants, telles que la chromatographie gazeuse et la spectroscopie de masse (pyrolyse de la cellulose).

I.3.2.1.d La torréfaction

La torréfaction est un procédé thermochimique prenant lieu entre 200 et 300°C. Elle se déroule dans une atmosphère inerte. Elle est utilisée pour traiter la biomasse avec une teneur en eau de moins de 15 %, sinon, des étapes de séchages devraient être envisagées [54], [55]. Elle présente un potentiel à améliorer les propriétés de la biomasse à des niveaux comparables au charbon [56]. Le principal produit de la torréfaction est le solide torréfié. Mais elle produit également des huiles (composés condensables), ainsi que du gaz [54].

La torréfaction est connue sous le nom de pyrolyse douce. Elle consiste dans une dévolatilisation à basses températures. L'ensemble de ce processus est divisé en cinq étapes [40], [57]. Ces dernières sont présentées dans la figure I-11 et développées par la suite.

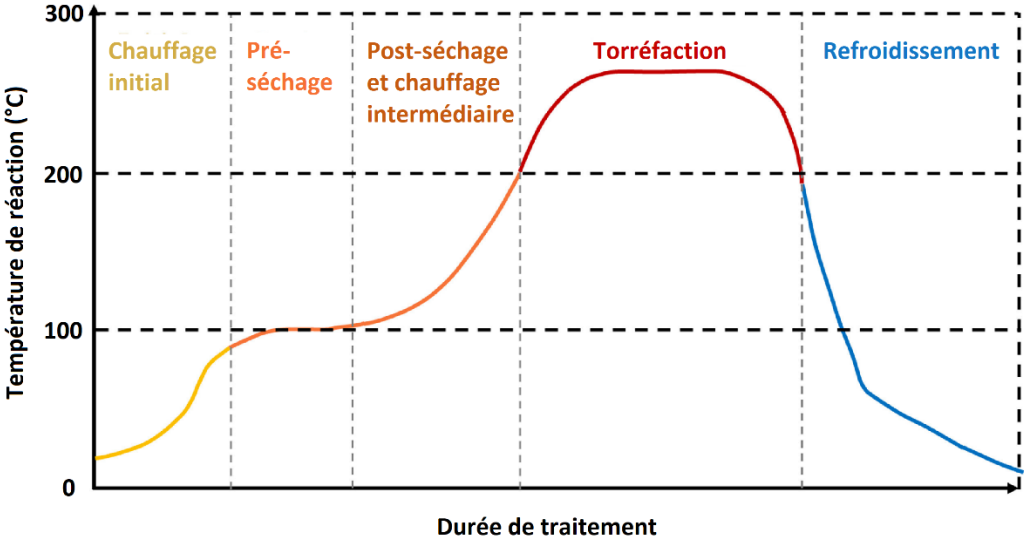


Figure I-11 Schéma des différentes étapes de la torréfaction [40]

1) Chauffage initial : La biomasse est chauffée jusqu'à ce que la température de séchage soit atteinte et que l'eau présente dans la biomasse commence à s'évaporer.
2) Pré-séchage : Cette étape a lieu à 100°C lorsque l'eau libre s'évapore à une température stable.
3) Post-séchage et chauffage intermédiaire : La biomasse est chauffée à 200°C. L'eau chimisorbée est éliminée. À la fin de cette étape, la biomasse n'a presque pas de contenu en eau. On peut s'attendre à une certaine perte de masse à ce stade, en raison de l'évaporation de composés organiques légers.
4) Torréfaction : Lorsque la température de réaction dépasse 200°C, la biomasse commence à se torréfier. Cette étape a lieu à température constante appelée température de torréfaction.

5) Refroidissement : La température du produit torréfié passe de 200°C à la température ambiante ou à la température finale désirée. Il n'y a pas de perte de masse pendant cette période.

I.3.2.1.e Effet de la teneur en eau sur les procédés thermochimiques en voie sèche.

Pour que les transformations thermochimiques soient bien efficaces, la teneur en eau de la matière première doit être bien envisagée. Pour la combustion, une faible teneur en humidité, de préférence d'environ 5 %, est souhaitée car une combustion incomplète peut se produire lorsque la teneur en eau est trop élevée. En revanche il existe quelques configurations de chambre de combustion comme le lit fluidisé qui permet jusqu'à 35 % d'humidité [58]. Des niveaux plus élevés d'eau affectent l'efficacité de la combustion et augmentent la quantité de fumée émise [38].

De même, une teneur élevée en humidité peut avoir des effets néfastes sur la qualité de l'huile de pyrolyse. La présence de l'eau réduit aussi la température de fonctionnement, qui à son tour entrave l'efficacité, la stabilité et la qualité de gaz de synthèse.

Le pré-séchage de la matière première est une pratique courante lorsque le produit final d'intérêt est l'huile de pyrolyse [59]. Une teneur en eau de l'ordre de 10 % est souhaitable en pyrolyse [38], [58], [60].

Pour la gazéification, la teneur en humidité acceptable peut s'élever jusqu'à 20 % ou 30 %, mais plus fréquemment elle est d'environ 15 % [58]. Par conséquent, réduire la teneur en humidité de la matière première à un certain niveau avant le processus de pyro-gazéification est essentiel [59].

Ainsi, un prétraitement de séchage des biomasses, dont le taux d'humidité est supérieur à 30 %, doit être envisagé [61]. Mais cette étape est considérée comme énergivore et apporte un coût de fabrication supplémentaire [62].

Dans ce cas, les transformations thermochimiques humides sont à envisager.

I.3.2.2 Les procédés hydrothermaux

I.3.2.2.a Principes et procédés

Le procédé hydrothermal consiste à traiter les biomasses ou les déchets organiques humides à des pressions élevées pour produire un vecteur d'énergie avec une densité d'énergie élevée. Les matières premières à haute teneur en eau et en minéraux conviennent particulièrement à ce type de traitement, telles que le digestat produit par digestion anaérobie, les fumiers, les boues d'épuration, les déchets alimentaires, les déchets municipaux et la biomasse aquatique comme les microalgues [38].

Le traitement hydrothermal peut être divisé en trois procédés distincts, en fonction des conditions opératoires :

1) La carbonisation hydrothermale (HTC) se produit à des températures comprises entre 180°C et 250°C et une pression de 10 à 40 bar. Elle génère principalement un solide appelé hydrochar qui possède des propriétés énergétiques bien importantes telles qu'une faible teneur en cendres, une teneur élevée en carbone fixe, de faibles rapports H/C et

O/C, des PCS élevés, …. Ces propriétés sont mises en avance dans la section G de la partie I.3.2.2.c.

2) La liquéfaction hydrothermale (HTL) se produit à des températures comprises entre 250°C et 375°C et des pressions jusqu'à 180 bar. Son produit principal est le liquide bio-huile.
3) La gazéification hydrothermale (HTG) ou la gazéification à l'eau supercritique (SCWG) se produit à des températures supérieures à 375°C et des pressions au-delà de 200 bar produisant un gaz de synthèse.

Comme son nom l'indique le traitement hydrothermal est le traitement de la matière en présence de l'eau à des températures et pressions élevées. En fonction de la température, de la pression et du temps de traitement, différentes réactions prennent lieu aboutissant à des différents produits. Pour mieux comprendre ce type de traitement, le comportement de l'eau aux températures et pressions élevées est décrite ci-après [63].

I.3.2.2.b Propriétés de l'eau

L'eau pure existe sous forme de trois phases : solide, liquide et gazeuse, dans les conditions normales de température et pression. La figure I-12 présente le diagramme de phases de l'eau.

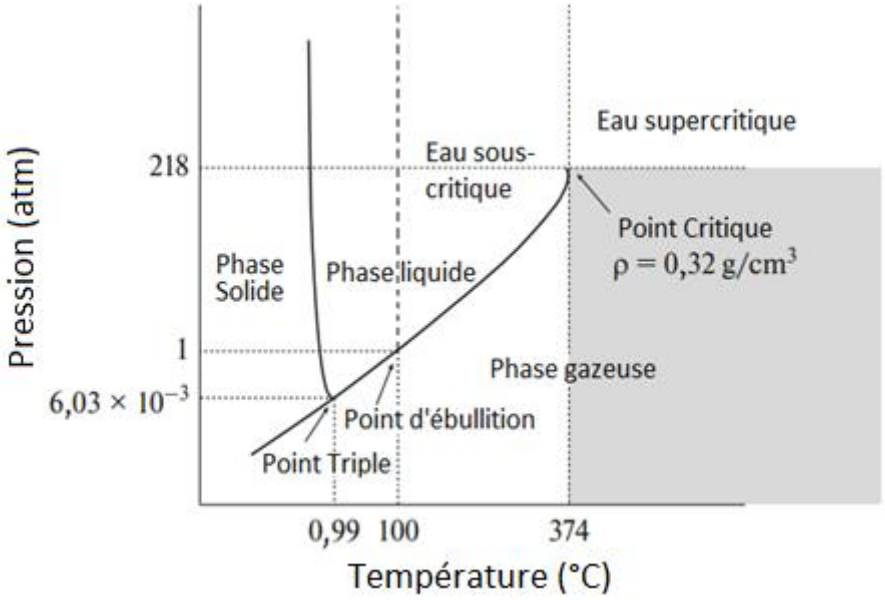


Figure I-12 Diagramme de phase de l'eau pure [64]

La courbe de l'état liquide-vapeur croît avec l'augmentation de la température et de pression jusqu'à aboutir au point critique (T_C=374°C P_C=221 bar). Ce point est considéré comme point limite entre deux états de l'eau (l'eau sous-critique et l'eau supercritique). Dans la région proche du point critique, les propriétés du système sont de plus en plus sensibles aux variations de pression et de température.

- L'eau supercritique est la phase qui se situe au-dessus du point critique. Ses propriétés varient entre celles de l'état liquide et de l'état gazeux avec la variation de température et de pression sans aucun changement de phase.
- L'eau sous-critique est la phase qui se situe en dessous du point critique. Cet état peut être atteint lorsque la température de l'eau augmente au-dessus de son point d'ébullition (entre 100 et 374°C), mais la pression est ajustée pour la maintenir sous sa forme liquide.

L'évolution des principales propriétés de l'eau telles que la constante diélectrique, le produit ionique, la masse volumique et la viscosité sont présentées dans la partie suivante.

A- Constante diélectrique

La figure I-13 présente l'évolution de la constante diélectrique de l'eau en fonction de la température et à différentes pressions.

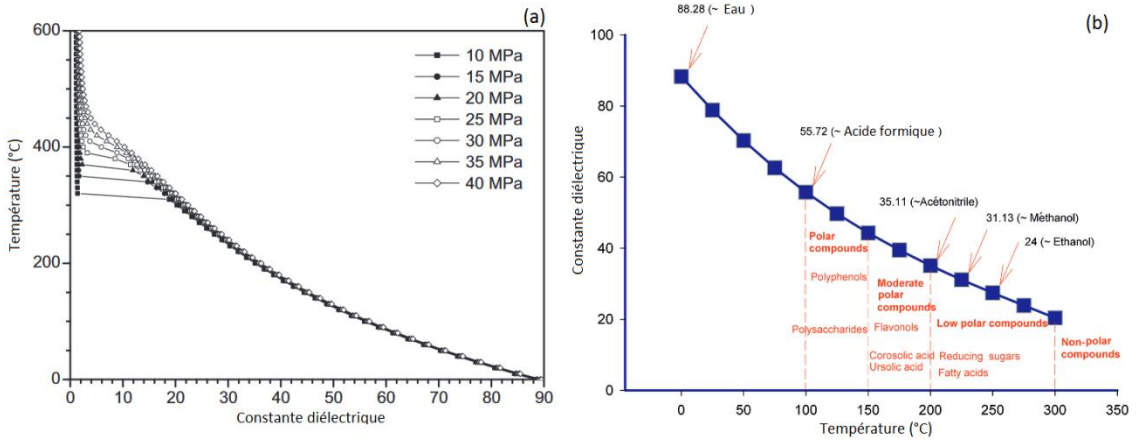


Figure I-13 Evolution de la constante diélectrique de l'eau pure en fonction de la température (a) à différentes pressions [65] et (b) à 100 bar [66]

La constante diélectrique est un indicateur de la polarité d'un liquide et joue un rôle essentiel dans l'évaluation des propriétés de l'eau en tant que solvant. Comme le montre la figure I-13, la constante diélectrique de l'eau diminue considérablement avec l'augmentation de la température. À température ambiante et à pression de 25 MPa, la constante diélectrique de l'eau liquide est d'environ 78. Elle diminue à 27 à 250°C et atteint 2 à 400°C [65], [66].

L'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température transforme l'eau d'un fluide polaire en un solvant non polaire comme le montre la figure 13 (b). Les constantes diélectriques de l'eau à des températures de 280 et 300°C, à une pression de 25 MPa, sont comparables à celles de l'éthanol et de l'acétone [65].

B- Produit ionique et masse volumique

La figure I-14 présente l'évolution du produit ionique et de la masse volumique de l'eau en fonction de la température.

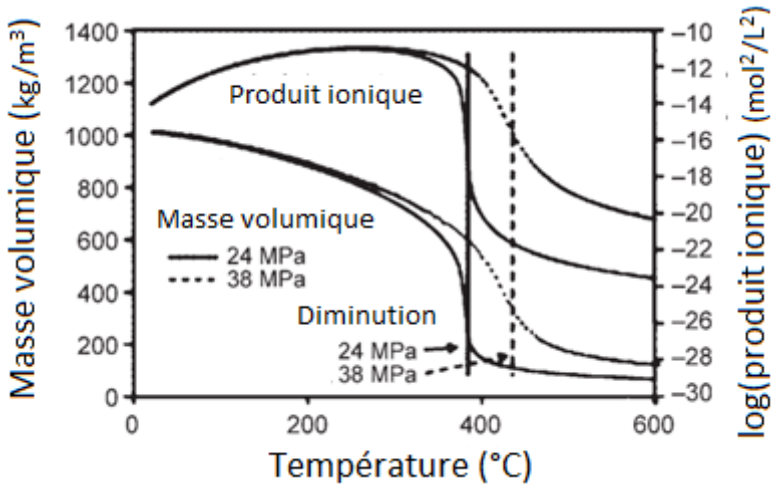


Figure I-14 Evolution du produit ionique et de la masse volumique de l'eau en fonction de la température à deux pressions différentes (24 et 38 MPa) [67]

Le produit ionique de l'eau est défini comme le produit des deux concentrations des ions dissociés acides H_3O^+ et basiques OH^-. Il évolue en fonction de la température. Sa valeur croît d'environ trois ordres de grandeurs avec l'augmentation de la température. Comme le montre la figure I-14, à 25°C le produit ionique de l'eau présente une valeur de $K_e = 10^{-14} mol^2L^{-2}$, or à 300°C sa valeur devient d'environ $K_e = 10^{-11} mol^2L^{-2}$. De ces valeurs, il peut être clairement déduit que dans de conditions sous-critiques, les réactions ioniques en milieu humide peuvent être favorisées. De plus, la forte abondance d'ions H_3O^+ et OH^- indique que certaines réactions peuvent se produire en milieu sous-critique sans catalyseur supplémentaire, car l'eau dans ces conditions peut agir comme un catalyseur acide ou base [65], [68].

La diminution de la constante diélectrique de l'eau à des températures élevées, combinée à l'augmentation de son produit ionique, favorise les réactions chimiques qui impliquent un état de transition polaire. Cela inclut les réactions d'élimination et de substitution nucléophile, ainsi que les réactions d'hydrolyse où l'eau agit en tant que réactif [68].

La masse volumique de l'eau, définie comme un rapport de masse par unité de volume d'eau, est d'environ 1 g/cm^3 aux conditions atmosphériques. Cette propriété est affectée par la température et la pression. Elle est donc influencée par les conditions des procédés hydrothermaux. Elle diminue avec l'augmentation de la température et pression (figure I-14). Par exemple, elle décroit de 1 g/cm^3 à 0,8 g/cm^3, lorsque la température augmente de 25°C à 250°C et la pression de 1 bar à 50 bar [65].

C- Viscosité

La viscosité dynamique de l'eau diminue fortement avec la température. Elle diminue de 0.0010 Pa.s à conditions ambiantes à 10^{-4} Pa.s à 250°C et 24 MPa [67]. La diminution de la viscosité du solvant conduit à un transfert de masse amélioré, accélérant toute réaction chimique à transfert de masse limité [68]. La figure I-15 montre la diminution de la viscosité dynamique de l'eau en fonction de la température à 24 et 38 MPa.

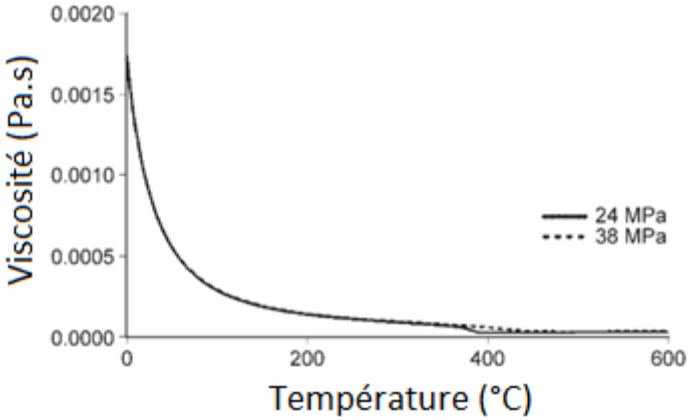


Figure I-15 La viscosité dynamique de l'eau pure en fonction de la température à deux pressions différentes (24 et 38 MPa) [67]

Comme indiqué précédemment, l'eau dans les conditions sous-critiques présente des propriétés considérablement différentes de celles de l'eau liquide dans des conditions de température et de pression ordinaires. Cette caractéristique lui confère un intérêt marquant en tant que milieu réactionnel dans les conversions hydrothermales.

Dans la partie suivante, l'étude bibliographique se focalise sur le procédé de la carbonisation hydrothermale et sur la valorisation de ses sous-produits, en particulier l'hydrochar, car il présente un potentiel important dans différentes applications et plus précisément son utilisation comme combustible.

I.3.2.2.c La carbonisation hydrothermale (HTC)

L'HTC est un procédé de conversion thermochimique de déchets humides qui a lieu à 180–250°C et en milieu dit autogène, c.à.d. la pression est générée pendant la réaction de carbonisation (10-40 bars). L'HTC entraîne la formation de trois phases : solide (l'hydrochar), liquide et gaz. La proportion et les propriétés de ces derniers dépendent des conditions opératoires telles que la température opérationnelle, le temps de séjour et le rapport massique de la matière première en fonction de l'eau ainsi que la nature de la matière première.

A- Positionnement de l'HTC

La carbonisation hydrothermale se situe parmi les autres procédés thermochimiques, comme illustré dans la figure I-16 [40]. L'HTC se présente dans la gamme de températures entre 180 et 250°C, ce qui la rend comparable à la torréfaction. D'ailleurs, l'HTC est aussi connue sous le nom de « torréfaction humide ». Cela implique l'intérêt d'établir un comparatif entre les deux procédés de l'HTC et de la torréfaction.

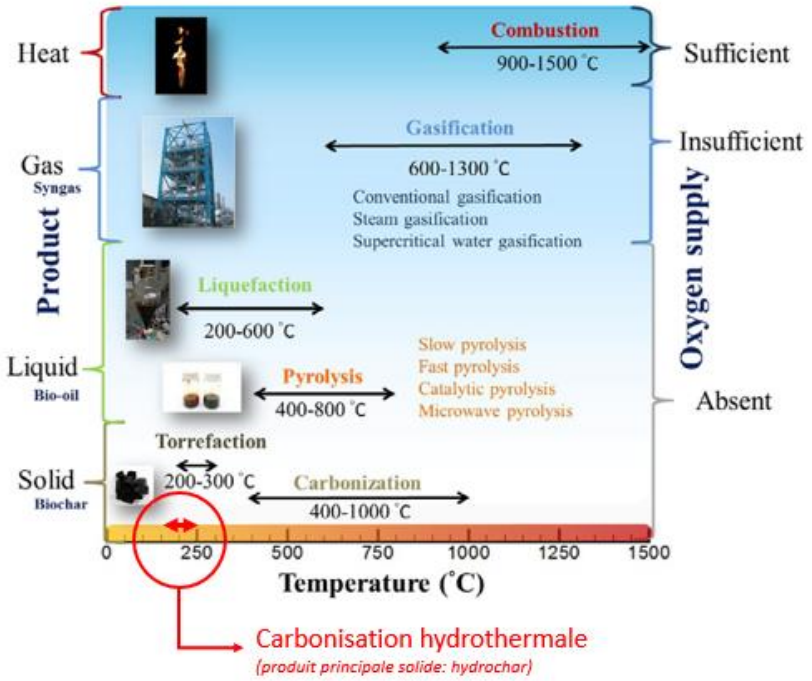


Figure I-16 Procédés de conversion thermochimique de la biomasse [40]

B- HTC vs Torréfaction

Les deux procédés produisent un combustible solide qui présente une matrice plus uniforme que son précurseur. Il présente une densité énergétique plus élevée. Ces deux traitements entraînent aussi une diminution des rapports H/C et O/C de la biomasse en termes de composition élémentaire [54].

Cependant, l'HTC est particulièrement avantageuse dans le cas de biomasse humide parce qu'aucune étape de séchage n'est nécessaire. De plus, l'hydrochar produit par HTC présente un taux de cendres inférieur à celui trouvé dans le char de torréfaction, ce qui est utile pour certaines applications [54]. En effet, durant l'HTC, les minéraux sont dissous dans la phase liquide alors que durant un torréfaction, ils restent dans la phase solide [56]. Cela est dû à l'augmentation de la solubilité des minéraux dans l'eau dans des conditions sous-critiques de l'HTC, entraînant leur migration du solide vers l'eau, et donc une diminution du taux de cendres au niveau de l'hydrochar [55]. En outre, par rapport à la torréfaction, l'HTC nécessite une température plus basse pour obtenir la même production de char.

En vue des applications cibles du solide produit soit par torréfaction soit par HTC, des comparatifs déjà établis pour divers types de biomasse se trouvent dans la littérature. Pour des applications comme combustible, on s'intéresse plus à des propriétés spécifiques comme la densité énergétique, la broyabilité, le pouvoir calorifique, le taux de cendres, les températures caractéristiques de combustion, … etc.

Kambo et Dutta [69], ont comparé l'effet de la torréfaction et l'HTC sur le miscanthus. Ils ont trouvé que comparativement au miscanthus brut, les solides produits par les deux traitements thermiques présentent un pourcentage plus élevé de carbone et un pourcentage plus faible d'oxygène. De plus, l'HTC a pu éliminer les composants inorganiques de la matière première brute de 20 à 70 %, réduisant ainsi les problèmes liés aux cendres durant la combustion de la biomasse. En outre, comparé au miscanthus torréfié, le miscanthus prétraité par HTC, s'est

avéré très friable et donc beaucoup plus facile à broyer en particules fines (taille < 100 µm). De même, ils ont observé grâce à une microscopie électronique à balayage (MEB) que la matrice brute du miscanthus a subi des modifications plus importantes à la suite de l'HTC qu'à la torréfaction. Bien que l'HTC et la torréfaction réduisent l'absorption d'humidité du solide par rapport au miscanthus brut, les hydrochars se sont avérés plus hydrophobes que les biochars produits par torréfaction. Il est essentiel de noter que pour les mêmes rendements massiques ciblés, les conditions opératoires requises pour l'HTC sont moins importantes que celles pour la torréfaction (200°C pour l'HTC vs 300°C pour la torréfaction). Ce qui rend l'HTC plus attirante d'un point de vue : consommation d'énergie.

Duman et al. [30] ont aussi comparé l'effet des deux procédés sur des déchets agricoles (tailles d'oliviers et de vignes) en vue de leur application comme combustibles. Ils ont trouvé que selon les diagrammes de van Krevelen, les biochars ont un degré de carbonisation plus élevé que les hydrochars. De plus, des analyses thermogravimétriques ont montré que les matrices brutes ont une température d'inflammation (T_i) inférieure à celle des biochars/hydrochars. D'ailleurs, la T_i des biochars a augmenté avec l'augmentation de la température de torréfaction en raison de la diminution de la teneur en matières volatiles (MV). Cependant, dans le cas des hydrochars, il n'y a pas de corrélation entre T_i et MV. T_i varie selon la température opérationnelle et le temps de séjour durant l'HTC. La température d'épuisement de la biomasse a augmenté considérablement après l'HTC, mais est demeurée presque inchangée après la torréfaction. Finalement, ils ont trouvé que l'influence de l'HTC ou celui de la torréfaction sur la combustion varie selon le type de biomasse. Par ailleurs, la teneur en cendres présente dans les deux solides, est la principale différence entre l'HTC et la torréfaction. Les biochars ont présenté un taux de cendres plus élevés que les hydrochars. En effet, suite à l'élimination partielle des cendres durant l'HTC, le risque d'encrassement est par ailleurs réduit lors de l'utilisation des hydrochars comme combustibles.

Y. Gultekin et al. [19], ont trouvé des résultats comparables aux études déjà citées, dans leur travail comparatif sur l'effet de l'HTC et de la torréfaction sur les grignons d'olives. Ils ont trouvé que l'HTC possède la capacité de produire des solides présentant des pouvoirs calorifiques, des rendements énergétiques plus élevés et des ratios O/C et H/C réduits, par rapport aux biochars de la torréfaction.

Les mécanismes réactionnels de l'HTC sont exposés dans le paragraphe suivant. Ensuite les produits générés par ce procédé sont présentés en montrant l'influence des conditions opératoires sur leurs rendements et propriétés.

C- Les mécanismes réactionnels de l'HTC

Les mécanismes réactionnels font intervenir cinq réactions principales qui gouvernent l'HTC. Ce sont l'hydrolyse, la déshydratation, la décarboxylation, la condensation et l'aromatisation. Les mécanismes réactionnels de l'HTC dépendent de la composition de la matière première. Ces réactions ne sont pas, d'une manière générale, successive mais parallèles [70], et elles sont soit endothermiques ou exothermiques. Par conséquent, l'HTC peut s'avérer soit endothermique soit exothermique en fonction du mécanisme réactionnel prédominant.

1) L'hydrolyse (endothermique): Elle permet de rompre les liaisons ester et éther de la chaîne polymère complexe constituant la biomasse, produisant ainsi des polymères et

des monomères à petite chaîne. En fait, l'eau dans les conditions sous-critiques de l'HTC agit comme catalyseur ce qui réduit les niveaux d'énergie d'activation requis pour le clivage des liaisons. Cela permet à l'hydrolyse d'avoir lieu à des températures plus basses en comparaison avec les températures de dégradation dans le cas de la pyrolyse (voir section I.3.2.1.b). Par exemple, durant l'HTC, l'hémicellulose se décompose entre 180°C et 200°C, la lignine se dégrade majoritairement entre 180°C et 220°C et la cellulose au-delà de 220°C [71].

Les produits de l'hydrolyse dépendent bien de la nature de la matière hydrolysée [62], [70]. Par exemple, la cellulose tend à se dégrader en ses oligomères (cellobiose, cellotriose, …), en glucose et en fructose. La lignine libère du phénol et des dérivés phénoliques et l'hémicellulose se dégrade en xylose principalement [70], [72]. Ces monomères formés se décomposent à leur tour pour produire des acides organiques comme les acides acétique, lactique, propionique, lévulinique et formique, ce qui entraîne une diminution drastique du pH. Ces acides peuvent jouer le rôle de catalyseurs agissant sur les mécanismes réactionnels. Les produits de l'hydrolyse peuvent également se dégrader en aldéhydes et en hydroxyméthylfurfural (HMF) [62].

2) La déshydratation et la décarboxylation (exothermiques) : sont les processus physiques et chimiques qui impliquent l'élimination de l'eau et du dioxyde de carbone de la matrice de la biomasse [73]. La déshydratation se produit généralement par l'élimination des groupes hydroxyles ; alors que la décarboxylation se fait par élimination partielle des groupes carboxyles. Les groupes carboxyle et carbonyle se dégradent pour donner respectivement du CO_2 et du CO. Cela conduit à la carbonisation de la biomasse en abaissant alors les rapports hydrogène/carbone (H/C) et oxygène/carbone (O/C) [62]. Lors de la carbonisation hydrothermale, le taux de déshydratation semble généralement être beaucoup plus élevé que celui de la décarboxylation [74].
3) La condensation (exothermique) : Certains des fragments formés par la dégradation de la matière dans les conditions hydrothermales sont très réactifs ; cela dépend à la fois de leur origine et de leur degré de conversion. Des composés insaturés qui se polymérisent facilement sont créés par l'élimination des groupes carboxyle et hydroxyle. Le groupe C=O (aldéhydes et cétones) par exemple est l'un des groupes fonctionnels qui se polymérisent ou se condensent. La condensation est vraisemblablement gouvernée par une polymérisation progressive. Ces réactions sont influencées par des phénomènes de déshydratation intramoléculaire, de condensation de l'aldol (composé carbonylé présentant en plus un groupe hydroxyle) ou de tautomérisation cétoénoliques (isomérie de constitution) [62], [74].
4) Des regroupements (clusters) aromatiques sont formés durant l'étape de condensation. La concentration de ces clusters aromatiques augmente pour atteindre le point de sursaturation qui est l'élément moteur de la nucléation, ainsi des microsphères se forment pour constituer le produit solide nommé hydrochar (présenté dans la figure I-17 et décrit ci-après dans la section D de I.3.2.2.c). À mesure que le temps de réaction et la température augmentent, le diamètre des microsphères qui se forment augmente également [62].

Figure I-17 Transformation des grignons d'olives en hydrochar par HTC

D- Les produits de l'HTC

Comme déjà mentionné, l'HTC génère trois phases : solide (l'hydrochar), liquide et gaz. Ces produits sont présentés dans la section qui suit.

1) Produits gazeux

   Le gaz généré lors de l'HTC est principalement composé de CO_2, avec de faibles quantités de CO, CH_4 et H_2, ainsi que des traces d'hydrocarbures C_mH_n tels que l'éthane ou le propène, par exemple [74]. Il est important de noter que le CO_2 peut se dissoudre dans la phase liquide lors du processus HTC. De plus, il convient de souligner que le CO_2 est dépourvu de valeur énergétique [74], [75].

2) Produit liquide

   L'HTC produit aussi un liquide, ce dernier est composé de substances organiques et minéraux dissous, qui peuvent être valorisables. Ces substances sont groupées dans quatre catégories les dérivés du furfural (furfural et HMF), des sucres (sucrose, glucose, fructose, …etc), des substances phénoliques (phénol, catéchol, crésol, …etc) et des acides organiques (acide formique, lactique, acétique, lévulinique, …etc) [62].

3) L'hydrochar

   Le produit principal de l'HTC est la phase solide. Les propriétés de l'hydrochar sont influencées par les conditions opératoires et la nature de la matière première. L'hydrochar présente un taux de cendres considérablement inférieur à celui trouvé dans la biomasse traitée parce que les éléments inorganiques sont libérés lors de la dégradation de la biomasse et dissous dans la phase liquide pendant l'HTC. Il est généralement de nature acide ayant un pH inférieur à 7. Puisque des réactions de déshydratation et de décarboxylation prennent lieu durant sa formation, l'hydrochar présente alors dans sa composition élémentaire des rapports bas d'H/C et d'O/C. En outre, l'hydrochar produit présente généralement une structure sphérique à l'échelle de nanoparticules [69], [76]. Il convient également de mentionner que la surface spécifique de l'hydrochar est considérée comme faible, ce qui indique qu'il n'est pas trop poreux. Cette caractéristique est due à la présence de produits dépolymérisés qui se déposent à sa surface à la fin du processus de production, obstruant ainsi les pores formés par la volatilisation des matières organiques [76].

Les proportions et les propriétés des produits de l'HTC présentés ci-dessus dépendent de la nature de la matière première ainsi que des conditions opératoires telles que la température, la durée de traitement et le rapport massique de la matière première en fonction de l'eau.

E- Influence des conditions opératoires

1) Effet de la température
   Avec l'augmentation de la température le rendement massique de l'hydrochar diminue [72]. L'augmentation de la température entraîne une décomposition du résidu solide, ce qui conduit à sa conversion progressive en gaz et produits liquides [72]. De même, la température présente une influence sur la composition élémentaire de l'hydrochar. Plus la température d'opération est élevée plus les rapports atomiques H/C et O/C diminuent [72]. L'augmentation de la température affecte également le rendement de la phase gazeuse. Ce phénomène est principalement dû à la réaction de décarboxylation [74].
2) Effet de la durée de traitement
   En ce qui concerne la durée de traitement, le rendement massique de l'hydrochar diminue avec son augmentation. La durée de traitement contrôle aussi le processus de dégradation des matières premières tout en influençant sur les réactions d'hydrolyse et de polymérisation des monomères. Les rapports atomiques H/C et O/C sont également influencés par ce temps, leurs valeurs diminuent avec l'augmentation de la durée [72].
3) Effet du ratio biomasse/eau
   Quant au ratio biomasse/eau, quand ce dernier diminue, le rendement massique de l'hydrochar diminue. En effet, l'eau dans les conditions sous-critiques favorise la décarboxylation et donc l'augmentation du taux de l'eau accroît la production de CO_2 (par la dégradation des groupes carboxyle et carbonyle) et par la suite la diminution de la quantité du résidu solide. Le rapport H/C varie légèrement alors que le rapport O/C diminue avec la réduction du ratio biomasse/eau [71].

Pour comprendre l'effet de la température et de la durée lors de l'HTC, un facteur de sévérité est introduit. Ce facteur permet de décrire l'influence des conditions de l'HTC sur les produits obtenus.

F- Le facteur de sévérité de la réaction de l'HTC

L'effet de la température et de la durée de réaction a été combiné en un seul paramètre appelé facteur de sévérité SF (sans unité). Dans la littérature, les modèles de SF les plus couramment utilisés sont ceux proposés par Ruyter en 1982 [77], Overend et Chornet en 1987 [78] et par Abatzoglou en 1992 [79].

1) Le Modèle de Ruyter

Le modèle de Ruyter est aussi connu sous le nom de « coalification model » [77]. Il a été mis en place en modélisant la cinétique de l'HTC en fonction de la perte d'oxygène et de sa conversion en CO_2 [77].

Ce modèle est calibré sur les datas de matières premières allant de la biomasse au charbon sous-bitumineux, dans une plage de températures entre 120°C et 390°C et des temps de traitement entre 1 min et 6 mois.

Il a une dépendance linéaire du temps et une dépendance exponentielle de la température suivant le comportement d'Arrhenius :

$$SF = At^{B}e^{\frac{-C}{T}} \quad \text{(E.I-1)}$$

où :

- t représente la durée de la réaction en s
- T représente la température d'HTC en K
- A, B et C sont des coefficients de calibration (A = 50, B = 0,2 et C = 3500)

Ce modèle a été exploité par divers travaux dans la littérature. Spitzer et al. [80] ont trouvé que le rendement, la teneur en carbone et le pouvoir calorifique des hydrochars d'excrément humain sont corrélés au SF allant de 0,13 jusqu'à 0,41. Hwang et al. [81] ont montré la possibilité de déterminer la teneur en carbone en appliquant le modèle de Ruyter présentant des valeurs entre 0,15 et 0,31. Cela a été validé par une linéarité (avec un R^2 de 0,97) entre la teneur en carbone des hydrochars de lignine et le SF.

2) Le Modèle d'Overend et Chornet

En 1987, le modèle de Ruyter a été élargi pour décrire la dépolymérisation hydrolytique de la biomasse lignocellulosique par Overend et Chornet [78]. Abatzoglou et al. en 1992 [79] ont ensuite proposé un modèle (équation E.I-2) en supposant une réaction de premier ordre avec une dépendance à la température d'Arrhenius et définit alors R_0 comme une variable connue sous le nom de « reaction ordinate » (unité de temps : min).

$$R_0 = \int_0^t e^{\frac{T-T_{ref}}{\omega}} dt \quad \text{(E.I-2)}$$

Dans le cas d'un procédé isotherme, l'équation E.I-2 prend la forme suivante (équation E.I-3)

$$R_0 = t \times e^{\frac{T-T_{ref}}{\omega}} \quad \text{(E.I-3)}$$

où :

- t représente la durée de la réaction en min
- T représente la température d'HTC en °C
- T_{ref} représente une température de base ou de référence en °C
- ω représente un paramètre (unité de température) qui dépend de la constante de la loi des gaz parfaits (R), T_{ref} et de l'énergie d'activation (Ea). Cette dépendance est présentée sous la forme suivante (équation E.I-4) :

$$\omega = \frac{RT_{ref}^2}{Ea} \quad \text{(E.I-4)}$$

Lors de la représentation graphique des données expérimentales en termes de sévérité du procédé, il est courant de tracer le logarithme de R_0 (log R_0).

$$SF = \log R_0 \quad \text{(E.I-5)}$$

T_{ref} est normalement fixée à 100°C et ω à 14,75 [78]. Quant à ω, il s'agit d'un paramètre empirique. Sa valeur varie donc en fonction des matières premières utilisées [82]. Il a été démontré que la valeur ajustée de ω=14,75 était inversement proportionnelle à l'énergie d'activation de l'hydrolyse de l'hémicellulose (Ea=111 kJ/mol) [83]. Cette valeur d'ω a été utilisée dans plusieurs travaux étudiant les matières lignocellulosiques [84], [85]. D'ailleurs, dans le cas de décomposition du glucose, ω était égale à 4,6 [86]. Dans le cas de déchets agroalimentaires qui ne contiennent pas d'hémicellulose, ω était estimée à 16,9. Elle a été calculée en se basant sur l'énergie d'activation de la biomasse traitée composée par la cellulose (163,9 kJ/mol), de l'amidon (147,9 kJ/mol), du glucose (134,4 kJ/mol), d'albumine de sérum bovin (157,2 kJ/mol) et de l'huile végétale (77 kJ/mol) [83].

Comme on peut le voir dans l'équation (E.I-5), SF est rapporté à l'aide d'une échelle logarithmique (log) de base de 10. Cette convention est généralement utilisée pour donner une valeur raisonnable du temps de réaction calculé à une température de référence de 100°C [83]. Des travaux dans la littérature exploitent ce facteur dans l'analyse et l'interprétation de leurs résultats. Par exemple, Hoekman et al. [84] l'ont utilisé pour comparer les produits de l'HTC du pin « loblolly » ayant lieu à des durées de traitement de 6 à 60 minutes contre des durées plus courtes de 20 à 30 s. Cao et al. [85] ont trouvé qu'en augmentant la sévérité de l'HTC entre 4,14 et 6,89 la teneur en carbone à augmente causant ainsi une hausse dans les valeurs de PCS des hydrochars issus de l'HTC du digestat du fumier de vache. Wang et al. [87] ont démontré qu'il y a une bonne relation linéaire entre ce facteur et la teneur en cendres, des matières volatiles (MV), la teneur en N et le rapport H/C des hydrochars de boues, indiquant que le facteur de sévérité pourrait servir d'indicateur utile pour analyser ou même prévoir les propriétés de leurs hydrochars.

Finalement, le modèle d'Overend et Chornet fournit une indication zonale des réactions prédominantes pour les biomasses lignocellulosiques. En revanche le modèle de Ruyter est moins complexe et couvre un plus grand domaine d'échantillons allant de la biomasse au charbon sous-bitumineux.

Le modèle de Ruyter sera exploité dans le chapitre IV du manuscrit afin de comparer les performances des hydrochars étudiés après leur conversion thermochimique par pyrolyse et gazéification.

Tenant compte des propriétés de l'hydrochar citées dans la section D de I.3.2.2.c, ce dernier présente des applications potentielles dans différents domaines, notamment l'agriculture, et l'énergie.

G- Les applications de l'hydrochar

1) En agriculture

L'hydrochar, en tant qu'amendement de sol, permet de capturer les éléments nutritifs dans ses pores. Ces nutriments seront ensuite libérés progressivement dans le sol, offrant ainsi des avantages bénéfiques aux plantes. Son ajout au sol améliore également sa capacité de rétention d'eau [88]. De plus, en l'appliquant dans l'agriculture, on peut contribuer à la réduction des émissions de gaz à effet de serre en augmentant le potentiel de séquestration du carbone dans les sols cultivables [89]. En revanche, parfois l'hydrochar peut manifester des effets nocifs

au développement des plantes en agissant comme phytotoxique. Il peut en résulter de son application une activité microbienne accrue en raison de la dégradation facile du carbone dans l'hydrochar [69], [88]–[90].

L'hydrochar présente généralement des caractéristiques peu favorables pour la sorption : sa faible surface spécifique et son faible volume de pores offrent moins de sites d'adsorption pour les contaminants [88], en comparaison avec les biochars qui possèdent une surface plus poreuse [54], [91]. Néanmoins, l'hydrochar peut présenter de fortes capacités d'adsorption pour les contaminants organiques à la fois polaires et non polaires en raison de ses diverses fonctionnalités de surface [88], [92].

Ainsi, pour améliorer sa capacité de sorption une étape d'activation peut être envisagée. L'activation peut être soit chimique soit physique. L'activation chimique de l'hydrochar peut être réalisée de plusieurs manières. L'une consiste à ajouter des produits chimiques directement durant l'HTC, et l'autre méthode consiste à laver l'hydrochar dans une solution chimique après l'HTC. Les produits chimiques couramment utilisés sont le H_3PO_4, le $ZnCl_2$ et le KOH. Ces produits chimiques jouent le rôle d'agents déshydratants lorsqu'ils sont mélangés à la biomasse carbonisée. L'activation physique consiste à traiter le solide avec des gaz légèrement oxydants tel que le CO_2 ou la vapeur à des températures supérieures à 800°C. Bien que l'activation physique nécessite plus d'énergie que l'activation chimique, elle a tendance à créer une surface spécifique et un volume de pores plus importants [69], [88].

2) Utilisation énergétique

L'un des plus importants usages de l'hydrochar c'est dans le domaine de l'énergie. L'hydrochar peut être utilisé directement comme combustible solide pouvant être brûlé pour produire de l'énergie.

Il peut être également utilisé pour synthétiser des piles à combustible, des supercondensateurs à électrodes et des batteries comme moyen de conversion et de stockage de l'énergie. L'hydrochar a gagné l'attention pour ces applications en électrochimie en raison de sa polarité, sa porosité, son aromaticité et sa stabilité [61], [93].

La plupart des hydrochars, en particulier ceux qui sont dérivés de la biomasse, sont considérés comme combustibles solides potentiels en raison de leur faible teneur en cendres [88]. En effet, les matériaux à faible teneur en cendres brûlent plus proprement et plus efficacement car la présence de minéraux tels que Si, K, Na, S, Cl, P, Ca, Mg et Fe provoque des émissions toxiques ainsi que l'encrassement, la scorification et la corrosion dans les chambres de combustion [88].

Par ailleurs, durant l'HTC, la matière solide devient plus friable ce qui la rende facile à broyer et par la suite à pelletiser [88]. De même, l'augmentation de la teneur en carbone fixe, la diminution du taux de matières volatiles et la diminution des ratios H/C et O/C au sein de l'hydrochar favorisent ses qualités de combustible. En effet, le diagramme de Van-Krevelen fournit des informations générales sur la qualité et la nature du combustible solide. D'après celui-ci, plus les ratios de H/C et O/C diminuent plus la biomasse est carbonée (pour être le plus proche possible au charbon ou à l'anthracite). Ce qui engendre une augmentation du pouvoir

calorifique supérieur (PCS) du produit solide de l'HTC [69], [88]. Le diagramme de Van Krevelen est présenté dans la figure I-18.

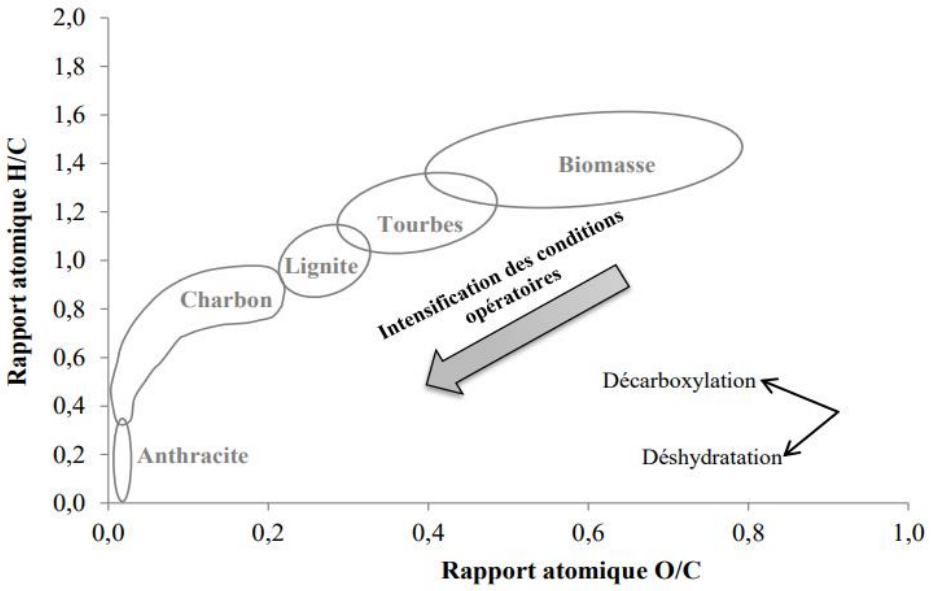


Figure I-18 Diagramme de Van Krevelen [11]

En plus des propriétés citées ci-dessus, il est intéressant de déterminer d'autres caractéristiques pour une meilleure compréhension du potentiel énergétique de l'hydrochar tel que le rendement massique, le rendement et la densification énergétique. Ces relations sont présentées ci-dessous [70]:

$$\text{Rendement massique de l'hydrochar (\%)} = \frac{\text{masse}_{\text{hydrochar sec}}}{\text{masse}_{\text{matière première sèche}}} \times 100 \qquad \text{(E.I-6)}$$

$$\text{Densification énergétique} = \frac{\text{PCS}_{\text{hydrochar}}}{\text{PCS}_{\text{matière première}}} \qquad \text{(E.I-7)}$$

$$\text{Rendement énergétique (\%)} = \text{Rendement massique de l'hydrochar} \times \text{densification énergétique} \qquad \text{(E.I-8)}$$

H- Couplage HTC – Pyrolyse et Gazéification

L'hydrochar présente un potentiel énergétique prometteur. Ce qui fait de l'HTC une étape de prétraitement pour les déchets humides avant leur conversion par d'autres procédés thermochimiques tels que la pyrolyse et la gazéification.

Magdziarz et al. [44], et Garlapali et al. [94], ont montré que la carbonisation hydrothermale en tant que prétraitement influence sur les propriétés chimiques et physiques de la biomasse, ce qui peut être bénéfique pour le traitement ultérieur par pyrolyse. Ils ont trouvé que l'HTC avant la pyrolyse permet une amélioration de la qualité du char, par exemple par une diminution de la teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), ainsi qu'une réduction de la teneur en oxygène et en cendres. L'HTC influence aussi la phase gazeuse issue de la pyrolyse. Li et al. [95] ont étudié la pyrolyse de la sciure de bois de pin et trois de leurs

hydrochars correspondants produits à 220, 240 et 260°C. Ils ont signalé que les hydrochars produits à une température plus élevée d'HTC ont favorisé la formation de CH_4 en raison des réactions de déshydratation et de décarboxylation prenant lieu durant l'HTC.

Par ailleurs, Gai et al. [96] ont couplé l'HTC des boues d'épuration avec la gazéification. Ils ont constaté que la gazéification (à la vapeur) des hydrochars a entraîné une augmentation de l'ordre de 25 % de la fraction d'H_2 affectant ainsi le pouvoir calorifique du gaz de synthèse. Alvarez-Murillo et al. [97] ont étudié la gazéification à la vapeur des hydrochars de noyaux d'olive. Ils ont montré que l'utilisation de l'hydrochar comme matière première de gazéification a amélioré la production de H_2 et de CO ainsi que le pouvoir calorifique du gaz. Zhuang et al. [98] ont étudié l'influence de la carbonisation hydrothermale de divers déchets sur le procédé de gazéification. Ils ont trouvé que l'HTC améliore la performance de la gazéification en termes de qualité du gaz de synthèse et des rendements des produits. D'une part, la qualité du gaz de synthèse produit par les hydrochars a été donc améliorée, où la concentration en H_2 et en CH_4 a augmenté d'une manière significative. D'autre part, la formation de goudrons a été réduite à sa moitié à peu près. Par contre le pic du taux de conversion des échantillons a été déplacé vers une température plus élevée en raison de l'augmentation de l'aromaticité après l'HTC.

Par conséquent, le couplage de l'HTC avec la pyrolyse ou la gazéification est examiné dans le chapitre IV afin d'évaluer le potentiel de valorisation des résidus agro-industriels (les grignons d'olives et la bagasse d'Agave Salmiana).

I- Bilan énergétique de l'HTC

Cependant il reste primordial d'évaluer le potentiel énergétique que présente ainsi l'HTC en établissant un bilan énergétique. Ce dernier régit la consommation ainsi que l'énergie qu'on peut récupérer par le procédé. Ce bilan énergétique se traduit par l'expression suivante :

$$\text{Bilan Energétique} = \mathrm{E}_{\text{exploitable}} - \mathrm{E}_{\text{consommée}} \qquad \text{(E.I-9)}$$

Le bilan énergétique de l'HTC est étudié dans cette thèse. Le chapitre III consiste à étudier l'HTC des grignons d'olives et de la bagasse d'Agave Salmiana ainsi qu'établir un bilan énergétique de trois scénarios du process considérant différentes voies de traitement des sous-produits liquides.

I.4 Synthèse

Dans ce chapitre la biomasse et sa composition en matériaux lignocellulosiques ont été présentés. Ensuite, ses voies de conversion ont été introduites. Les procédés de conversion de la biomasse en énergie ont été classés en trois domaines : les transformations biologiques, physico-chimiques et thermochimiques.

Quatre types de transformations thermochimiques, classées sous la rubrique de conversions thermochimiques sèches, ont été exposées dans ce chapitre. La combustion, la pyrolyse, la gazéification et la torréfaction ont été définies avec leurs mécanismes réactionnels ainsi que les produits qu'elles engendrent. Une attention particulière a été portée aux contraintes technologiques et aux limites de ces procédés pour convertir la biomasse humide en matériaux énergétiques. Il est évident que les procédés hydrothermaux peuvent être réalisés sans avoir besoin de sécher préalablement la biomasse humide. Parmi ces procédés, l'HTC est la plus

appropriée pour transformer les déchets agricoles sélectionnés dans cette thèse (grignons d'olives et la bagasse d'agave Salmiana) en hydrochars.

Les mécanismes réactionnels et les produits issus de l'HTC ont été détaillés. Ces mécanismes sont tributaires des principales propriétés de l'eau. Les réactions, qui se produisent pendant l'HTC sont principalement : l'hydrolyse, la déshydratation, la décarboxylation, l'aromatisation et la condensation.

En ce qui concerne l'hydrochar (notre produit cible), ses applications ont été énumérées. L'hydrochar peut être utilisé comme amendement de sol, ou pour le traitement des effluents par sorption ou dans le domaine énergétique et plus précisément comme combustible.

Pour être utilisé comme combustible, l'hydrochar doit présenter plusieurs critères tels qu'un taux de cendres bas, une teneur en carbone fixe élevée, des rapports atomiques H/C et O/C réduits et un PCS élevé.

En outre, des études sur l'effet de l'HTC sur les procédés de pyrolyse et de gazéification ont été présentées afin de voir le potentiel de l'hydrochar dans les applications à buts énergétiques. Il s'est avéré que dans le cas de la pyrolyse de l'hydrochar permet à améliorer la qualité du char produit en réduisant les taux de cendres, d'oxygène et des HAP. De même dans le cas de la gazéification où l'HTC la rende plus efficace en améliorant la qualité du gaz de synthèse et le taux de conversion de la matière.

I.5 Références

[1] Z. Wang, Q. Bui, and B. Zhang, "The relationship between biomass energy consumption and human development: Empirical evidence from BRICS countries," *Energy*, vol. 194, p. 116906, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.energy.2020.116906.

[2] F. Bilgili, E. Koçak, Ü. Bulut, and S. Kuşkaya, "Can biomass energy be an efficient policy tool for sustainable development?," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 71, pp. 830–845, May 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.12.109.

[3] J. Baek, "Do nuclear and renewable energy improve the environment? Empirical evidence from the United States," *Ecol. Indic.*, vol. 66, pp. 352–356, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.ecolind.2016.01.059.

[4] "WMO annual report highlights continuous advance of climate change." Accessed: Aug. 13, 2023. [Online]. Available: https://public.wmo.int/en/media/press-release/wmo-annual-report-highlights-continuous-advance-of-climate-change

[5] "Les énergies renouvelables ont ralenti la hausse des émissions de CO2 (AIE) | ONU Info." Accessed: Aug. 13, 2023. [Online]. Available: https://news.un.org/fr/story/2023/03/1132867

[6] "Tracking Clean Energy Progress 2023 – Analysis," IEA. Accessed: Aug. 13, 2023. [Online]. Available: https://www.iea.org/reports/tracking-clean-energy-progress-2023

[7] P. McKendry, "Energy production from biomass (part 2): conversion technologies," *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 47–54, May 2002, doi: 10.1016/S0960-8524(01)00119-5.

[8] "Article L211-2 - Code de l'énergie - Légifrance." Accessed: Aug. 13, 2023. [Online]. Available: https://www.legifrance.gouv.fr/codes/article_lc/LEGIARTI000043213358

[9] O. Azeta, A. O. Ayeni, O. Agboola, and F. B. Elehinafe, “A review on the sustainable energy generation from the pyrolysis of coconut biomass,” *Sci. Afr.*, vol. 13, p. e00909, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.sciaf.2021.e00909.
[10] A. S. Erses Yay, B. Birinci, S. Açıkalın, and K. Yay, “Hydrothermal carbonization of olive pomace and determining the environmental impacts of post-process products,” *J. Clean. Prod.*, vol. 315, p. 128087, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128087.
[11] A. Missaoui, “A. Study of biomass conversion into energy by hydrothermal process of carbonization: Characterization of products formed from olive pomace,” PhD Thesis, Université d’Orléans, France, 2018.
[12] A. Missaoui, S. Bostyn, V. Belandria, B. Cagnon, B. Sarh, and I. Gökalp, “Hydrothermal carbonization of dried olive pomace: Energy potential and process performances,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 128, pp. 281–290, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.09.022.
[13] D. Sangare, “Experimental and Simulation Study of the Hydrothermal Carbonization of Biomasses for the Production of Synthetic Fuels,” 2021.
[14] D. Sangare *et al.*, “Modeling of *Agave Salmiana* bagasse conversion by hydrothermal carbonization (HTC) for solid fuel combustion using surface response methodology,” *AIMS Energy*, vol. 8, no. 4, pp. 538–562, 2020, doi: 10.3934/energy.2020.4.538.
[15] L. Chávez-Guerrero and M. Hinojosa, “Bagasse from the mezcal industry as an alternative renewable energy produced in arid lands,” *Fuel*, vol. 89, no. 12, pp. 4049–4052, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2010.07.026.
[16] M. R. Chandraratne and A. G. Daful, “Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass,” in *Recent Perspectives in Pyrolysis Research*, M. Bartoli and M. Giorcelli, Eds., IntechOpen, 2022. doi: 10.5772/intechopen.100060.
[17] L. Dai *et al.*, “A review on selective production of value-added chemicals via catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass,” *Sci. Total Environ.*, vol. 749, p. 142386, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142386.
[18] F. Micali, B. Mendecka, L. Lombardi, M. Milanese, G. Ferrara, and A. De Risi, “Experimental investigation on high-temperature hydrothermal carbonization of olive pomace in batch reactor,” presented at the SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIAL SCIENCE, SMART STRUCTURES AND APPLICATIONS: ICMSS-2019, Erode, India, 2019, p. 020112. doi: 10.1063/1.5138845.
[19] S. Y. Gultekin, H. Olgun, and M. S. Celiktas, “Comparison of solid biofuels produced from olive pomace with two different conversion methods: torrefaction and hydrothermal carbonization,” *Int. J. Eng. Technol.*, vol. 7, no. 2.23, p. 143, Apr. 2018, doi: 10.14419/ijet.v7i2.23.11903.
[20] M. Volpe and L. Fiori, “From olive waste to solid biofuel through hydrothermal carbonisation: The role of temperature and solid load on secondary char formation and hydrochar energy properties,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 124, pp. 63–72, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.02.022.
[21] A. Liñán-Montes, S. M. de la Parra-Arciniega, M. T. Garza-González, R. B. García-Reyes, E. Soto-Regalado, and F. J. Cerino-Córdova, “Characterization and thermal analysis of agave bagasse and malt spent grain,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 115, no. 1, pp. 751–758, Jan. 2014, doi: 10.1007/s10973-013-3321-y.

[22] A. Ayala-Cortés *et al.*, “Solar hydrothermal processing of agave bagasse: Insights on the effect of operational parameters,” *Renew. Energy*, vol. 192, pp. 14–23, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.renene.2022.04.059.
[23] L. H. Velazquez-Jimenez, A. Pavlick, and J. R. Rangel-Mendez, “Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 43, pp. 200–206, May 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2012.06.049.
[24] Suhas, V. K. Gupta, P. J. M. Carrott, R. Singh, M. Chaudhary, and S. Kushwaha, “Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent,” *Bioresour. Technol.*, vol. 216, pp. 1066–1076, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.05.106.
[25] R. W. Nachenius, F. Ronsse, R. H. Venderbosch, and W. Prins, “Biomass Pyrolysis,” in *Advances in Chemical Engineering*, vol. 42, Elsevier, 2013, pp. 75–139. doi: 10.1016/B978-0-12-386505-2.00002-X.
[26] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, “Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis,” *Fuel*, vol. 86, no. 12–13, pp. 1781–1788, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
[27] B. Pecha and M. Garcia-Perez, “Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass,” in *Bioenergy*, Elsevier, 2015, pp. 413–442. doi: 10.1016/B978-0-12-407909-0.00026-2.
[28] K. Tekin, S. Karagöz, and S. Bektaş, “A review of hydrothermal biomass processing,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 40, pp. 673–687, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.216.
[29] A. Gibson, J. Grochowski, L. Malek, and R.F.H. Dekker, “The effects of Changing Growth Conditions on the Demethylation of a Lignin-Related Compound by Absidia cylindrospora,Fomes fomentarius, Ischnoderma resinosum and Cylindrocladium camelliae,” 2013, doi: 10.13140/2.1.4944.9926.
[30] G. Duman, G. Balmuk, H. Cay, I. C. Kantarli, and J. Yanik, “Comparative Evaluation of Torrefaction and Hydrothermal Carbonization: Effect on Fuel Properties and Combustion Behavior of Agricultural Wastes,” *Energy Fuels*, vol. 34, no. 9, pp. 11175–11185, Sep. 2020, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c02255.
[31] M. S. Y. Haddadin, J. Haddadin, O. I. Arabiyat, and B. Hattar, “Biological conversion of olive pomace into compost by using Trichoderma harzianum and Phanerochaete chrysosporium,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 20, pp. 4773–4782, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2009.04.047.
[32] N. A. Rosli, I. Ahmad, and I. Abdullah, “Isolation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Agave angustifolia Fibre,” *BioResources*, vol. 8, no. 2, pp. 1893–1908, Feb. 2013, doi: 10.15376/biores.8.2.1893-1908.
[33] P. J. Van Soest, J. B. Robertson, and B. A. Lewis, “Methods for Dietary Fiber, Neutral Detergent Fiber, and Nonstarch Polysaccharides in Relation to Animal Nutrition,” *J. Dairy Sci.*, vol. 74, no. 10, pp. 3583–3597, Oct. 1991, doi: 10.3168/jds.S0022-0302(91)78551-2.
[34] M. Carrier *et al.*, “Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass,” *Biomass Bioenergy*, vol. 35, no. 1, pp. 298–307, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.biombioe.2010.08.067.
[35] A. Malardier, “Analyse des composants chimiques structuraux (lignines, cellulose) et des composés phénoliques du bois de Robinier,” 2014.

[36] 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.
[37] R. Singh, A. Prakash, B. Balagurumurthy, and T. Bhaskar, “Hydrothermal Liquefaction of Biomass,” in *Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass*, Elsevier, 2015, pp. 269–291. doi: 10.1016/B978-0-444-63289-0.00010-7.
[38] P. Adams, T. Bridgwater, A. Lea-Langton, A. Ross, and I. Watson, “Biomass Conversion Technologies,” in *Greenhouse Gases Balances of Bioenergy Systems*, Elsevier, 2018, pp. 107–139. doi: 10.1016/B978-0-08-101036-5.00008-2.
[39] L. Leng *et al.*, “Valorization of the aqueous phase produced from wet and dry thermochemical processing biomass: A review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 294, p. 126238, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126238.
[40] W.-H. Chen *et al.*, “Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 82, p. 100887, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.pecs.2020.100887.
[41] M. Mandø, “Direct combustion of biomass,” in *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering*, Elsevier, 2013, pp. 61–83. doi: 10.1533/9780857097439.2.61.
[42] L. Li, J. S. Rowbotham, H. Christopher Greenwell, and P. W. Dyer, “An Introduction to Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis: Versatile Techniques for Biomass Conversion,” in *New and Future Developments in Catalysis*, Elsevier, 2013, pp. 173–208. doi: 10.1016/B978-0-444-53878-9.00009-6.
[43] S. Y. Foong *et al.*, “Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 389, p. 124401, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124401.
[44] A. Magdziarz, M. Wilk, and M. Wądrzyk, “Pyrolysis of hydrochar derived from biomass – Experimental investigation,” *Fuel*, vol. 267, p. 117246, May 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117246.
[45] E. Daouk, “Etudes expérimentale et numérique de la pyrolyse oxydante de la biomasse en lit fixe,” 2015.
[46] S. Luo, B. Xiao, Z. Hu, and S. Liu, “Effect of particle size on pyrolysis of single-component municipal solid waste in fixed bed reactor,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, no. 1, pp. 93–97, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.10.048.
[47] A. Demirbas, “Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 72, no. 2, pp. 243–248, Nov. 2004, doi: 10.1016/j.jaap.2004.07.003.
[48] D. Sangaré, S. Bostyn, M. Moscosa Santillán, P. García-Alamilla, V. Belandria, and I. Gökalp, “Comparative pyrolysis studies of lignocellulosic biomasses: Online gas quantification, kinetics triplets, and thermodynamic parameters of the process,” *Bioresour. Technol.*, vol. 346, p. 126598, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126598.
[49] M. Börjesson and E. O. Ahlgren, “Biomass CHP Energy Systems,” in *Comprehensive Renewable Energy*, Elsevier, 2012, pp. 87–97. doi: 10.1016/B978-0-08-087872-0.00508-4.
[50] P. Basu, “Gasification Theory and Modeling of Gasifiers,” in *Biomass Gasification Design Handbook*, Elsevier, 2010, pp. 117–165. doi: 10.1016/B978-0-12-374988-8.00005-2.

[51] A. Molino, S. Chianese, and D. Musmarra, “Biomass gasification technology: The state of the art overview,” *J. Energy Chem.*, vol. 25, no. 1, pp. 10–25, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.jechem.2015.11.005.
[52] A. Kaupp and J. R. Goss, *Small Scale Gas Producer-Engine Systems*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 1984. doi: 10.1007/978-3-663-06868-6.
[53] Z. Rahimi, A. Anand, and S. Gautam, “An overview on thermochemical conversion and potential evaluation of biofuels derived from agricultural wastes,” *Energy Nexus*, vol. 7, p. 100125, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.nexus.2022.100125.
[54] B. Babinszki *et al.*, “Comparison of hydrothermal carbonization and torrefaction of azolla biomass: Analysis of the solid products,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 149, p. 104844, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jaap.2020.104844.
[55] M. Pala, I. C. Kantarli, H. B. Buyukisik, and J. Yanik, “Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation,” *Bioresour. Technol.*, vol. 161, pp. 255–262, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.03.052.
[56] M. N. Cahyanti, T. R. K. C. Doddapaneni, and T. Kikas, “Biomass torrefaction: An overview on process parameters, economic and environmental aspects and recent advancements,” *Bioresour. Technol.*, vol. 301, p. 122737, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.122737.
[57] J. Ribeiro, R. Godina, J. Matias, and L. Nunes, “Future Perspectives of Biomass Torrefaction: Review of the Current State-Of-The-Art and Research Development,” *Sustainability*, vol. 10, no. 7, p. 2323, Jul. 2018, doi: 10.3390/su10072323.
[58] P. Tanger, J. L. Field, C. E. Jahn, M. W. DeFoort, and J. E. Leach, “Biomass for thermochemical conversion: targets and challenges,” *Front. Plant Sci.*, vol. 4, 2013, doi: 10.3389/fpls.2013.00218.
[59] B. Rajasekhar Reddy and R. Vinu, “Feedstock Characterization for Pyrolysis and Gasification,” in *Coal and Biomass Gasification*, S. De, A. K. Agarwal, V. S. Moholkar, and B. Thallada, Eds., in Energy, Environment, and Sustainability. , Singapore: Springer Singapore, 2018, pp. 3–36. doi: 10.1007/978-981-10-7335-9_1.
[60] J. Eke, J. A. Onwudili, and A. V. Bridgwater, “Influence of Moisture Contents on the Fast Pyrolysis of Trommel Fines in a Bubbling Fluidized Bed Reactor,” *Waste Biomass Valorization*, vol. 11, no. 7, pp. 3711–3722, Jul. 2020, doi: 10.1007/s12649-018-00560-2.
[61] S. Masoumi, V. B. Borugadda, S. Nanda, and A. K. Dalai, “Hydrochar: A Review on Its Production Technologies and Applications,” *Catalysts*, vol. 11, no. 8, p. 939, Aug. 2021, doi: 10.3390/catal11080939.
[62] A. L. Pauline and K. Joseph, “Hydrothermal carbonization of organic wastes to carbonaceous solid fuel – A review of mechanisms and process parameters,” *Fuel*, vol. 279, p. 118472, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118472.
[63] Y. Matsumura, “Hydrothermal Gasification of Biomass,” in *Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass*, Elsevier, 2015, pp. 251–267. Accessed: Nov. 16, 2020. Available: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444632890000090
[64] P. M. Eletskii, O. O. Mironenko, R. G. Kukushkin, G. A. Sosnin, and V. A. Yakovlev, “Catalytic Steam Cracking of Heavy Oil Feedstocks: A Review,” *Catal. Ind.*, vol. 10, no. 3, pp. 185–201, Jul. 2018, doi: 10.1134/S2070050418030042.

[65] S. Machmudah, “Chapter 3 - Hydrolysis of Biopolymers in Near-Critical and Subcritical Water,” p. 39.
[66] E. Mlyuka, S. Zhang, L. Wang, Z. Zheng, and J. Chen, “Characteristics of Subcritical Water Extraction and Kinetics of Pentacyclic Triterpenoids from Dry Loquat (Eriobotrya japonica) Leaves,” *Int. J. Food Eng.*, vol. 12, no. 6, pp. 547–555, Aug. 2016, doi: 10.1515/ijfe-2016-0054.
[67] A. Loppinet-Serani, C. Aymonier, and F. Cansell, “Current and Foreseeable Applications of Supercritical Water for Energy and the Environment,” p. 18, 2008.
[68] M. Möller, P. Nilges, F. Harnisch, and U. Schröder, “Subcritical Water as Reaction Environment: Fundamentals of Hydrothermal Biomass Transformation,” *ChemSusChem*, vol. 4, no. 5, pp. 566–579, May 2011, doi: 10.1002/cssc.201000341.
[69] H. S. Kambo and A. Dutta, “A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 45, pp. 359–378, May 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.01.050.
[70] H. B. Sharma, A. K. Sarmah, and B. Dubey, “Hydrothermal carbonization of renewable waste biomass for solid biofuel production: A discussion on process mechanism, the influence of process parameters, environmental performance and fuel properties of hydrochar,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 123, p. 109761, 2020.
[71] E. Atallah, W. Kwapinski, M. N. Ahmad, J. J. Leahy, and J. Zeaiter, “Effect of water-sludge ratio and reaction time on the hydrothermal carbonization of olive oil mill wastewater treatment_ Hydrochar characterization,” *J. Water Process Eng.*, vol. 31, p. 100813, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100813.
[72] T. Wang, Y. Zhai, Y. Zhu, C. Li, and G. Zeng, “A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 90, pp. 223–247, 2018.
[73] M. T. Reza, M. H. Uddin, J. G. Lynam, S. K. Hoekman, and C. J. Coronella, “Hydrothermal carbonization of loblolly pine: reaction chemistry and water balance,” *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 4, no. 4, pp. 311–321, Dec. 2014, doi: 10.1007/s13399-014-0115-9.
[74] A. Funke and F. Ziegler, “Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering,” *Biofuels Bioprod. Biorefining*, vol. 4, no. 2, pp. 160–177, Mar. 2010, doi: 10.1002/bbb.198.
[75] M. Guillot, “Etude du traitement de la biomasse par voie hydrothermale pour la récupération de molécules et de minéraux à haute valeur ajoutée,” 2014.
[76] A. Kumar, K. Saini, and T. Bhaskar, “Hydochar and biochar: Production, physicochemical properties and techno-economic analysis,” *Bioresour. Technol.*, vol. 310, p. 123442, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123442.
[77] H. P. Ruyter, “Coalification model,” *Fuel*, vol. 61, no. 12, pp. 1182–1187, Dec. 1982, doi: 10.1016/0016-2361(82)90017-5.
[78] R. P. Overend and E. Chornet, “Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments,” *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, vol. 321, no. 1561, pp. 523–536, Apr. 1987, doi: 10.1098/rsta.1987.0029.
[79] N. Abatzoglou, E. Chornet, K. Belkacemi, and R. P. Overend, “Phenomenological kinetics of complex systems: the development of a generalized severity parameter and its

application to lignocellulosics fractionation," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 47, no. 5, pp. 1109–1122, Apr. 1992, doi: 10.1016/0009-2509(92)80235-5.
[80] R. Yahav Spitzer, Y. Z. Belete, H. A. Johnson, S. Kolusheva, V. Mau, and A. Gross, "Hydrothermal carbonization reaction severity as an indicator of human-excreta-derived hydrochar properties and it's combustion," *Sci. Total Environ.*, vol. 872, p. 162176, May 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.162176.
[81] U. T. Hwang *et al.*, "Analysis of Carbonization Behavior of Hydrochar Produced by Hydrothermal Carbonization of Lignin and Development of a Prediction Model for Carbonization Degree Using Near-Infrared Spectroscopy," *J. Korean Wood Sci. Technol.*, vol. 49, no. 3, pp. 213–225, May 2021, doi: 10.5658/WOOD.2021.49.3.213.
[82] G. Ischia and L. Fiori, "Hydrothermal Carbonization of Organic Waste and Biomass: A Review on Process, Reactor, and Plant Modeling," *Waste Biomass Valorization*, vol. 12, no. 6, pp. 2797–2824, Jun. 2021, doi: 10.1007/s12649-020-01255-3.
[83] R. Posmanik, D. A. Cantero, A. Malkani, D. L. Sills, and J. W. Tester, "Biomass conversion to bio-oil using sub-critical water: Study of model compounds for food processing waste," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 119, pp. 26–35, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.supflu.2016.09.004.
[84] S. K. Hoekman, A. Broch, L. Felix, and W. Farthing, "Hydrothermal carbonization (HTC) of loblolly pine using a continuous, reactive twin-screw extruder," *Energy Convers. Manag.*, vol. 134, pp. 247–259, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2016.12.035.
[85] Z. Cao, D. Jung, M. P. Olszewski, P. J. Arauzo, and A. Kruse, "Hydrothermal carbonization of biogas digestate: Effect of digestate origin and process conditions," *Waste Manag.*, vol. 100, pp. 138–150, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.09.009.
[86] J. K. Ko, Y. Kim, E. Ximenes, and M. R. Ladisch, "Effect of liquid hot water pretreatment severity on properties of hardwood lignin and enzymatic hydrolysis of cellulose," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 112, no. 2, pp. 252–262, Feb. 2015, doi: 10.1002/bit.25349.
[87] W. Wang, W.-H. Chen, and M.-F. Jang, "Characterization of Hydrochar Produced by Hydrothermal Carbonization of Organic Sludge," *Future Cities Environ.*, vol. 6, no. 1, p. 13, Dec. 2020, doi: 10.5334/fce.102.
[88] J. Fang, L. Zhan, Y. S. Ok, and B. Gao, "Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 57, pp. 15–21, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2017.08.026.
[89] M. Puccini *et al.*, "Hydrothermal Carbonization of Municipal Woody and Herbaceous Prunings: Hydrochar Valorisation as Soil Amendment and Growth Medium for Horticulture," *Sustainability*, vol. 10, no. 3, p. 846, Mar. 2018, doi: 10.3390/su10030846.
[90] R. Sharma *et al.*, "A Comprehensive Review on Hydrothermal Carbonization of Biomass and its Applications," *Chem. Afr.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–19, Mar. 2020, doi: 10.1007/s42250-019-00098-3.
[91] Z. Liu, Z. Wang, H. Chen, T. Cai, and Z. Liu, "Hydrochar and pyrochar for sorption of pollutants in wastewater and exhaust gas: A critical review," *Environ. Pollut.*, vol. 268, p. 115910, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115910.
[92] K. Sun, K. Ro, M. Guo, J. Novak, H. Mashayekhi, and B. Xing, "Sorption of bisphenol A, 17α-ethinyl estradiol and phenanthrene on thermally and hydrothermally produced

biochars," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 10, pp. 5757–5763, May 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.03.038.
[93] L. Ding, Z. Wang, Y. Li, Y. Du, H. Liu, and Y. Guo, "A novel hydrochar and nickel composite for the electrochemical supercapacitor electrode material," *Mater. Lett.*, vol. 74, pp. 111–114, May 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.01.070.
[94] R. K. Garlapalli, B. Wirth, and M. T. Reza, "Pyrolysis of hydrochar from digestate: Effect of hydrothermal carbonization and pyrolysis temperatures on pyrochar formation," *Bioresour. Technol.*, vol. 220, pp. 168–174, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.08.071.
[95] J. Li, P. Zhao, T. Li, M. Lei, W. Yan, and S. Ge, "Pyrolysis behavior of hydrochar from hydrothermal carbonization of pinewood sawdust," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 146, p. 104771, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.jaap.2020.104771.
[96] C. Gai, M. Chen, T. Liu, N. Peng, and Z. Liu, "Gasification characteristics of hydrochar and pyrochar derived from sewage sludge," *Energy*, vol. 113, pp. 957–965, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.energy.2016.07.129.
[97] A. Álvarez-Murillo, B. Ledesma, S. Román, E. Sabio, and J. Gañán, "Biomass pyrolysis toward hydrocarbonization. Influence on subsequent steam gasification processes," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 113, pp. 380–389, May 2015, doi: 10.1016/j.jaap.2015.02.030.
[98] X. Zhuang, Y. Song, H. Zhan, X. Yin, and C. Wu, "Gasification performance of biowaste-derived hydrochar: The properties of products and the conversion processes," *Fuel*, vol. 260, p. 116320, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116320.

II. Chapitre II

Etude comparative de méthodes analytiques pour quantifier la composition chimique de la biomasse

II.1 Introduction

Après avoir présenté des généralités sur la biomasse et ses composants chimiques dans le chapitre I, ce chapitre est consacré à la comparaison des méthodes analytiques le plus utilisées pour quantifier la composition chimique de la biomasse. Des résultats expérimentaux sont également présentés, fournissant des exemples concrets d'application de ces méthodes.

La biomasse lignocellulosique est considérée comme très hétérogène et complexe, puisque sa structure et sa composition diffèrent considérablement selon la source, sa saisonnalité et plusieurs facteurs génotypiques et phénotypiques. Ainsi, la caractérisation de la biomasse que ce soit physique, chimique ou thermochimique, est une étape primordiale à réaliser. L'analyse de la composition chimique de la biomasse est importante pour comprendre les comportements et les mécanismes des conversions thermochimiques [1], [2]. Elle est également essentielle pour trouver les approches efficaces pour convertir sélectivement la biomasse en produits souhaités (syngas par exemple) de haute qualité et réduire la formation de produits indésirables tels que les goudrons [2].

Comme présenté dans le chapitre I, la biomasse est constituée de cinq composants majeurs : la cellulose, l'hémicellulose, la lignine, les matières extractives et les cendres [3]. La proportion de ces composants influence directement la réactivité chimique de la matrice.

Il existe différentes méthodes pour déterminer la composition de la biomasse, et en général cela dépend de la nature de la matrice. Historiquement, les secteurs industriels du bois et agroalimentaires présentaient chacun une méthodologie propre à leur secteur d'activité. En effet ces secteurs avaient développé leurs propres procédures expérimentales pour la quantification de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine [4].

Durant ce travail, trois méthodes d'analyse chimique par voie humide couramment utilisées dans l'industrie ont été étudiées. Elles sont décrites dans la partie suivante.

II.2 Présentation des méthodes d'analyse chimique

II.2.1 Méthode de Van Soest

Cette méthode séquentielle est généralement utilisée dans les industries agroalimentaires dans le but de déterminer la composition chimique de la biomasse lignocellulosique contenue dans le fourrage alimentaire afin d'évaluer sa digestibilité par les animaux [4], [5].

Une vue d'ensemble du protocole opératoire est présentée dans la figure II-1.

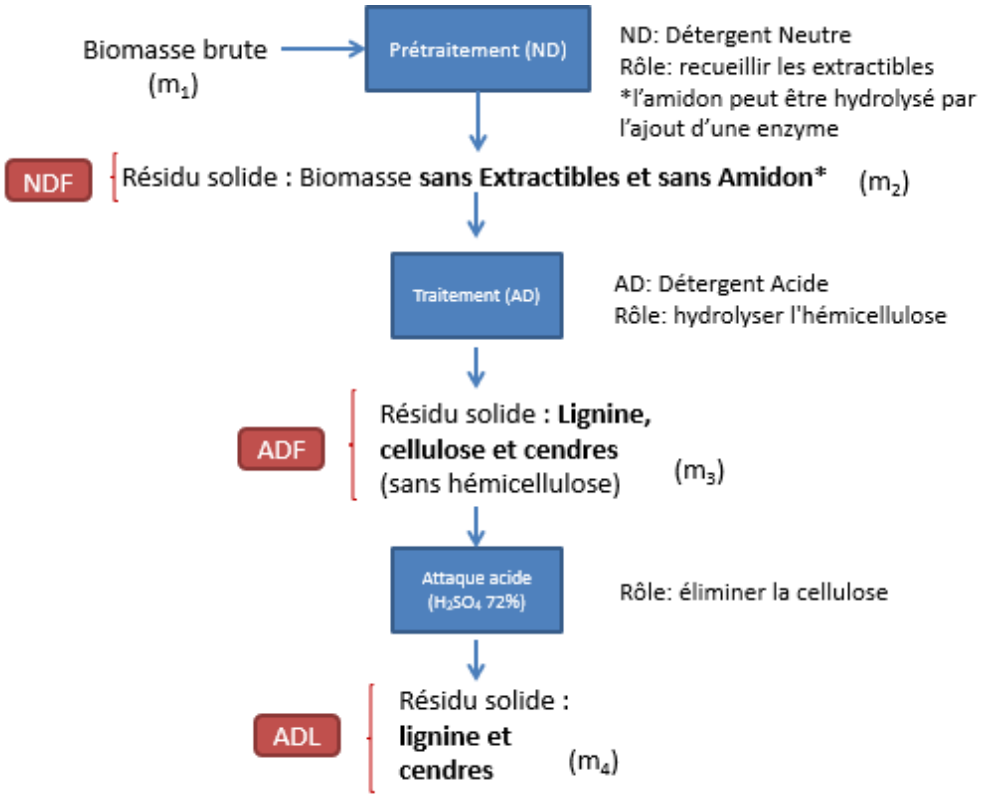


Figure II-1 Schéma descriptif de la méthode de Van Soest

II.2.1.1 Détermination des Extractibles

L'étape de prétraitement est effectuée afin d'éliminer les extractibles et l'amidon présents dans l'échantillon. Une masse initiale (m_1) de biomasse sèche est traitée sous reflux dans une solution détergente neutre (ND) en présence d'une amylase thermorésistante à 98°C. La composition de ce détergent est détaillée dans l'annexe A.1.

Le mélange est ensuite filtré, lavé à l'eau chaude, séché à l'acétone et puis séché à 105°C pour être finalement pesé (m_2). Ce résidu nommé NDF représente les fibres ou matières organiques non solubilisées après traitement. Il comprend la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et les cendres. Ainsi la teneur des composés solubles est calculée par différence de masse entre m_1 et m_2 (calcul présenté dans l'annexe A.1).

II.2.1.2 Détermination de l'Hémicellulose

Le résidu NDF (m_2) est par la suite traité par une solution acide (AD) pendant une heure sous reflux. La composition d´AD est également détaillée dans l'annexe A.1.

Ensuite le résidu solide (appelé ADF) quant à lui est filtré, lavé à l'eau chaude, séché à l'acétone et puis séché à 105°C et finalement pesé (m_3). Il comprend la matière organique non soluble dans l'acide et qui est constituée par la cellulose, la lignine et les cendres. En effet, cette étape favorise l'hydrolyse de l'hémicellulose qui est donc éliminée du reste de la matrice. Ainsi la teneur d'hémicellulose est déterminée par la différence entre m_2 et m_3.

II.2.1.3 Détermination de la Lignine

La fraction de cellulose présente dans ADF est à son tour éliminée par traitement à l'acide sulfurique (solution de H_2SO_4 à 72 % pendant 3 h). Le solide est récupéré par filtration, et lavé à l'eau chaude ensuite séché à l'étuve à 105°C et finalement pesé (m_4). Ce résidu solide (ADL), correspond à la fraction de lignine insoluble dans l'acide. Ainsi la teneur en lignine est déterminée par le rapport entre m_4 et m_1.

II.2.1.4 Détermination de la Cellulose

La cellulose hydrolysée par l'acide est estimée par la différence entre m_3 et m_4. Finalement, une étape de calcination peut être envisagée afin de déterminer la teneur en cendres.

II.2.2 Méthode de Carrier-Malardier

Cette méthode consiste également dans une démarche expérimentale séquentielle, qui est utilisée dans le secteur industriel de bois. Elle est basée sur les standards TAPPI trouvés dans les travaux de Carrier et al. [4], ainsi que le rapport de stage de Malardier à l'INRA [6]. La figure II-2 schématise cette méthode.

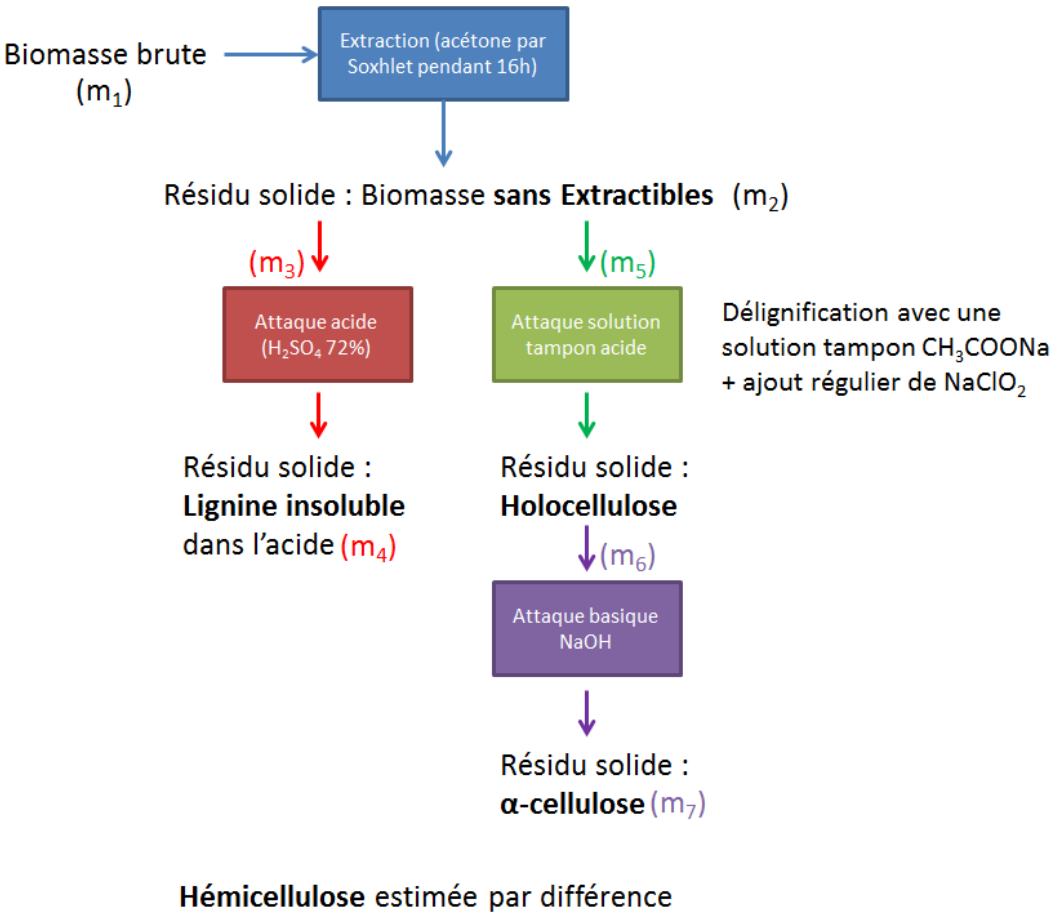


Figure II-2 Schéma descriptif de la méthode de Carrier-Malardier

II.2.2.1 Détermination des Extractibles

La procédure séquentielle de cette méthode consiste en premier lieu à extraire les extractibles en réalisant une extraction Soxhlet avec de l'acétone pendant 16 h. Une fois l'extraction achevée, le résidu solide est séché à 105°C pendant une nuit et ensuite pesé (m_2). La masse des extractibles est la masse perdue par l'échantillon après cette procédure. Le pourcentage des extractibles est calculé par différence de masse entre m_1 et m_2 (calcul présenté dans l'annexe A.2).

II.2.2.2 Détermination de la Lignine

Une masse (m_3) de résidu sans extractibles est mélangé avec une solution d'acide sulfurique à 72 %. Le mélange est agité pendant 1 h à température ambiante. Ensuite de l'eau distillée est ajoutée et le tout est porté à ébullition pendant 4 h (surmonté d'un système de reflux). Le solide récupéré sur Büchner, est lavé sur filtre à l'eau distillée pour atteindre un pH neutre. Le résidu est à la fin séché (105°C pendant 24 h) et pesé (m_4). Ce résidu représente la fraction en lignine insoluble dans l'acide et qui est calculée à partir du rapport entre m_4 et m_3.

II.2.2.3 Extraction de l'Holocellulose

L'extraction de l'holocellulose qui est composé d'hémicellulose et d'α-cellulose est réalisée par la procédure suivante. Pour obtenir l'holocellulose il faut délignifier la matrice de la biomasse en attaquant la fraction de lignine présente. Pour cela, on mélange une solution tampon acide d'acétate de sodium CH_3COONa (0,1 M et pH=4,8) et une solution de chlorite de sodium $NaClO_2$ (27 %) avec une masse (m_5) de résidu sans extractibles. Du chlorite de sodium est ajouté chaque heure pendant 4 h. Tout le mélange est chauffé à 75°C pendant 5h. Ensuite le mélange est filtré sous vide par Büchner, et le solide est lavé à l'eau distillée et 15 mL d'acétone. Le solide est séché (105°C pendant 24 h).

II.2.2.4 Détermination de l'α-Cellulose

Une fois l'holocellulose récupéré, une attaque basique est effectuée afin de déterminer sa teneur en α-cellulose. Celle-ci représente le résidu insoluble dans la solution basique utilisée. Une masse (m_6) d'holocellulose est mélangée avec une solution NaOH (17,5 %) pendant 5 minutes à température ambiante. La même solution est ajoutée progressivement trois fois à un intervalle de temps de 5 min. Une fois le troisième ajout de NaOH est réalisé, le tout est mélangé pendant 30 min. Ensuite de l'eau distillée est ajoutée. Le mélange est ainsi filtré sous vide par Büchner, et le solide est lavé avec du NaOH de 8,3 %, avec de l'eau distillée et avec de l'acide acétique à 10 % afin de neutraliser le milieu. Le solide est séché (105°C pendant 24 h) et pesé (m_7). La teneur en α-cellulose est calculée à partir du rapport entre m_7 et m_6.

Le recours à une centrifugation peut faciliter la filtration et la récupération du résidu.

II.2.2.5 Détermination de l'Hémicellulose

La fraction en hémicellulose quant à elle, elle est calculée par différence (calcul présenté dans l'annexe A.2).

II.2.3 Méthode de Collard

Comme les deux méthodes précédentes, cette méthode présente une démarche expérimentale séquentielle. Elle est basée sur les travaux de Li et al. [7] et appliquée dans la thèse de Collard [8]. Cette méthode a été utilisée dans les travaux précédents de notre équipe au laboratoire [1], [9]–[12] et a été validée en comparant les résultats obtenus avec la littérature.

Elle est présentée par le schéma suivant (figure II-3).

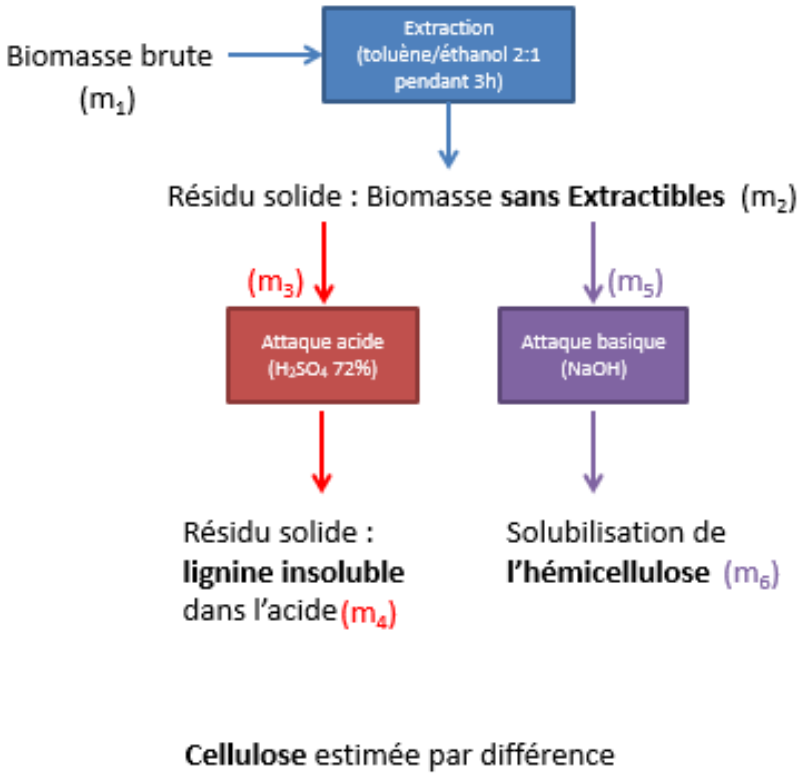


Figure II-3 Schéma descriptif de la méthode de Collard

II.2.3.1 Détermination des Extractibles

Une extraction avec une solution toluène - éthanol (2:1) est réalisée afin de déterminer le taux des extractibles. Une masse (m_1) de biomasse sèche est dispersée dans la solution. Le mélange est mis sous agitation pendant 3 h à température ambiante. Le résidu obtenu par filtration Büchner est séché à 105°C pendant 2 h et ensuite pesé (m_2). La masse des extractibles est la masse perdue par l'échantillon après cette procédure. Le pourcentage des extractibles est calculé par différence entre m_1 et m_2. Le calcul est détaillé dans l'annexe A.3.

II.2.3.2 Détermination de la Lignine

Une attaque acide à l'H_2SO_4 (72 %) est effectuée pour estimer la teneur en lignine insoluble dans l'acide. Un gramme (m_3) de résidu sans extractibles est dispersé dans une solution d'acide sulfurique. Le mélange est maintenu à une température entre 8°C et 15°C pendant 24 h. De l'eau distillée est ensuite ajoutée au mélange et le tout est porté à ébullition avec reflux pendant une heure. Le solide est récupéré par filtration Büchner, et il est lavé avec

de l'eau distillée (pour éliminer les ions SO_4^{-2}). Le résidu est à la fin séché (105°C pendant 24 h) et pesé (m_4). La fraction en lignine insoluble est exprimée comme étant égale au rapport entre m_4 et m_3.

II.2.3.3 Détermination de l'Hémicellulose

L'hémicellulose est hydrolysée par une attaque basique. Effectivement, une solution de NaOH de concentration 20 g/L est mélangée avec une masse (m_5) de résidu sans extractibles. Le tout est placé dans un ballon et porté à ébullition avec un système de reflux pendant 3,5 h. Une filtration sous vide Büchner est réalisée et le solide est lavé avec de l'eau distillée (pour éliminer les ions Na^+). Le solide est séché (105°C pendant 24 h) et pesé (m_6). La teneur en hémicellulose est estimée par différence entre m_5 et m_6.

Le recours à une centrifugation peut faciliter la filtration et la récupération du résidu.

II.2.3.4 Détermination de la Cellulose

La fraction en cellulose est calculée éventuellement par différence (calcul présenté dans l'annexe A.3).

II.3 Comparaison et évaluation des méthodes d'analyse chimique

Le tableau II-1, ci-dessous, compare les méthodes de Van Soest, de Carrier-Malardier et celle de Collard, au niveau de la manière de détermination de chaque composant ainsi que des différentes attaques effectuées durant ces procédures.

Tableau II-1 Récapitulatif des méthodes de Van Soest, Carrier-Malardier et de Collard

	Van Soest	Carrier-Malardier	Collard

Extractibles	Solubilisation par ND sous reflux à 98°C + amylase	Extraction par l'acétone par Soxhlet pendant 16 h	Extraction par une solution toluène/éthanol 2 :1 pendant 3 h
Détermination	*La différence de masse entre la biomasse sèche traitée et le résidu récupéré*		
Hémicellulose	Hydrolyse par AD sous reflux pendant 1 h	*Délignification de l'échantillon pour récupérer l'holocellulose* Attaque basique par NaOH 17,5 % séquentiellement (ajout successive de NaOH sur l'holocellulose) pour une durée de 45 min	Attaque basique par NaOH 20 g/L (équivalent à 2 %) sous reflux pendant 3,5 h
Détermination	*La différence de masse entre le solide traitée et le résidu récupéré*	*La différence de teneurs des composants à la fin de la procédure*	*La différence de masse entre le solide traitée et le résidu récupéré*
Cellulose	Hydrolyse par H_2SO_4 72 % pendant 3 h (acide agissant sur le résidu sans hémicellulose)	Insoluble dans le NaOH traitant l'holocellulose	Insoluble dans le NaOH traitant
Détermination	*La différence de masse entre le solide traitée et le résidu récupéré*	*Le rapport entre masse récupérée et masse d'holocellulose traitée*	*La différence de teneurs des composants à la fin de la procédure*
Lignine	Insoluble dans le H_2SO_4 72 % agissant sur le résidu sans hémicellulose (durant 3 h)	Insoluble dans le H_2SO_4 72 % agissant sur la biomasse sans extractibles (durant 5 h)	Insoluble dans le H_2SO_4 72 % agissant sur la biomasse sans extractibles (durant 24 h)
Détermination	*Le rapport entre masse récupérée et masse de biomasse traitée*		

Les trois méthodes diffèrent par la procédure de détermination des extractibles. Carrier-Malardier et Collard utilisent des solvants organiques pour l'extraction : Carrier-Malardier effectue une extraction Soxhlet à l'acétone, tandis que Collard opte pour une extraction avec un mélange « toluène/éthanol ». La méthode de Van Soest diffère des deux méthodes par l'utilisation du mélange « ND + enzyme » qui modifie la structure chimique de la biomasse lignocellulosique [4]. Par ailleurs, l'utilisation de solvants différents engendre des différences au niveau des solubilités des matières extraites entraînant ainsi des différences dans la fraction des extractibles et, par conséquent, dans la composition globale de la biomasse.

Par ailleurs, Carrier-Malardier et Collard diffèrent aussi par la durée de traitement (extraction de 16 h pour Carrier-Malardier par rapport à 3 h pour Collard). Celle-ci présente également un impact sur l'extraction des extractibles. Plus le temps d'extraction augmente, plus de composés sont généralement extraits et permet aussi d'atteindre les concentrations à l'équilibre.

Dans le cas de détermination de la teneur de l'hémicellulose, Van Soest propose une hydrolyse avec l'AD (en milieu acide), alors que Carrier-Malardier et Collard utilisent l'attaque par NaOH. En revanche, Carrier-Malardier effectue une délignification que Collard n'applique pas. En effet, Carrier-Malardier utilise le $NaClO_2$ comme agent blanchissant. Cette étape est effectuée en amont de l'attaque basique afin d'éliminer la lignine présente dans la matrice en agissant sur ses liaisons éther [13].

De plus, Carrier-Malardier traite la matrice avec une solution de NaOH plus concentrée que celle utilisée par Collard (17,5 % Vs 2 %). En réalité, lorsque la solution de NaOH est ajoutée à l'échantillon, la région amorphe de la molécule prend du volume puis se fragmente ce qui provoque sa décomposition. Etant donné que l'hémicellulose présente une structure plus amorphe que la cellulose, la solution de NaOH entraîne alors l'hydrolyse de l'hémicellulose au lieu de la cellulose. Ce qui explique la récupération de cellulose après cette attaque pour les méthodes de Carrier-Malardier et Collard. Néanmoins en augmentant la concentration de la solution alcaline, la partie cristalline de la molécule est affectée, ainsi une partie de la cellulose peut se décomposer [13].

L'H_2SO_4 à 72 %, utilisé dans les trois méthodes, agit sur les liaisons glycosidiques [14] β-1,4 hydrolysant alors la cellulose et même l'hémicellulose. Cela provoque la fragmentation de ces deux polymères en laissant intacte une fraction de lignine insoluble dans l'acide dites « Klason ». Cependant Carrier-Malarider traite le solide pendant 5 h alors que Collard pendant 24 h. En effet, des temps de réaction plus longs peuvent conduire à une hydrolyse plus complète.

II.3.1 Comparaison entre Van Soest et Carrier-Malardier

Carrier et al. [4] ont comparé les résultats de leur méthode et celle de Van Soest pour deux biomasses différentes : Le bois de Peuplier et la fougère Pteris Vittata. Ils ont signalé ainsi que les disparités entre les résultats peuvent être expliquées par l'application de différentes méthodes de fractionnement de la biomasse basées sur différentes réactions chimiques.
Ils ont rapporté les résultats ci-dessous (tableau II-2) pour les deux méthodes.

Tableau II-2 Composition chimique du bois de Peuplier et de la fougère Pteris Vittata en appliquant les méthodes Carrier-Malardier et Van Soest [4]

	Extractibles (%) *(erreur)*	**Lignine** (%) *(erreur)*	**α-cellulose** (%) *(erreur)*	**Hémicellulose** (%) *(erreur)*
	Bois de Peuplier			
Carrier-Malardier	5 *(3)*	25 *(2)*	43 *(5)*	28 *(10)*
Van Soest	-	16 *(4)*	41 *(16)*	9 *(4)*
	Fougère Pteris Vittata			
Carrier-Malardier	3 *(2)*	35 *(2)*	34 *(4)*	37 *(9)*
Van Soest	-	22 *(5)*	26 *(10)*	4 *(2)*

En ce qui concerne la quantité de lignine dans le Bois de Peuplier, les chercheurs ont indiqué que la teneur obtenue (25 %) est comparable à la littérature. Cependant, les résultats de leur méthode et ceux de Van Soest diffèrent car cette dernière a été suivie d'une étape de calcination, ce qui peut expliquer cette disparité. Par ailleurs, la fougère a présenté une teneur importante en lignine à la suite de la méthode Carrier-Malardier ce qui n'est pas réaliste pour ces biomasses herbacées. Ils ont expliqué que cela peut être dû à la condensation des protéines avec la lignine durant l'attaque acide [4], signalant ainsi que pour les biomasses herbacées Van Soest est plus adaptée.

Pour l'α-cellulose, les chercheurs ont montré que les teneurs de l'α-cellulose sont comparables (même ordre de grandeur) dans les deux méthodes pour les deux biomasses. Cependant la méthode Van Soest a présenté des erreurs plus importantes, compliquant l'interprétation de ses résultats.

Les teneurs en hémicellulose obtenues pour les deux biomasses par la méthode de Carrier-Malardier sont comparables aves la littérature. Néanmoins elles sont supérieures à celle de Van Soest. L'équipe de Carrier et al. ont signalé que la solution AD utilisée pour déterminer la teneur en ADF n'a pas réussi à éliminer complètement les hémicelluloses de la matrice, ce qui la rend inadaptée.

Par conséquent la méthode de Van Soest ne sera pas appliquée dans cette thèse d'après cette étude de la littérature car elle a engendré des inconvénients, tels que des incertitudes élevées au niveau de la teneur en cellulose et la sous-estimation de la teneur de l'hémicellulose.

Ainsi, les méthodes de Carrier-Malardier et Collard sont par la suite appliquées et comparées.

II.3.2 Comparaison entre Carrier-Malardier et Collard - Etude expérimentale

Un travail expérimental a été effectué durant cette thèse afin de comparer les résultats de la méthode de fractionnement (cf. Carrier-Malardier) et ceux de la méthode de Collard.

Ce travail a été réalisé sur les deux biomasses étudiées (GO et AB) conformément aux protocoles détaillés précédemment (sections II.2.2, II.2.3 et annexe A).

II.3.2.1 Application de la méthode de Carrier-Malardier - Résultats

Ces essais ont été faits à deux reprises. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II-3 avec leurs incertitudes de mesure correspondantes

Tableau II-3 Composition chimique des grignons d'olives et de la bagasse d'Agave Salmiana en appliquant la méthode de Carrier-Malardier

	Extractibles (%) *(erreur)*	**Lignine** (%) *(erreur)*	**α-cellulose** (%) *(erreur)*	**Hémicellulose** (%) *(erreur)*
	Grignons d'olives (GO)			
Essai 1	9,61 *(0,35)*	43,85 *(1,01)*	30,25 *(0,98)*	16,29 *(1,45)*
Essai 2	3,97 *(0,35)*	47,54 *(1,08)*	31,52 *(1,03)*	16,97 *(1,53)*
moyenne (%)	6,79	45,70	30,88	16,63
Ecart-type (%)	3,99	2,61	0,90	0,48
CV (%)	58,71	5,70	2,90	2,90
	Bagasse d'Agave Salmiana (AB)			
Essai 1	1,23 *(0,35)*	12,40 *(0,13)*	57,81 *(0,25)*	28,56 *(0,45)*
Essai 2	0,49 *(0,35)*	14,28 *(0,14)*	76,50 *(0,34)*	8,74 *(0,51)*
moyenne (%)	0,86	13,34	67,15	18,65
Ecart-type (%)	0,52	1,33	13,21	14,02
CV (%)	60,32	9,95	19,67	75,16

Dans le cas des grignons d'olives, la méthode de Carrier-Malardier présente une répétabilité entre les deux essais effectués au niveau des teneurs en lignine, α-cellulose et hémicellulose (ayant des coefficients de variation CV plus au moins acceptables de 5,70 ; 2,90 et 2,90 %, respectivement). En revanche, au niveau de la teneur en extractibles le résultat n'est pas répétable (CV = 58,71 %). Cette variabilité peut être attribuée à l'hétérogénéité présente dans la biomasse brute, ce qui entraîne des différences dans les quantités d'extractibles extraites par l'acétone (rappelons que GO se compose par exemple de peau d'olive, de la pulpe et de l'huile résiduelle).

En ce qui concerne la bagasse d'Agave Salmiana, les deux essais effectués ont présenté des différences au niveau de la composition de la biomasse brute. Néanmoins, seule la teneur en lignine avait deux valeurs plutôt proches (ordre de 12-14 %). Pour les extractibles, la différence peut également être causée par l'hétérogénéité de la matrice durant l'extraction des matières solubles à l'acétone. Par ailleurs, des disparités sont rapportées au niveau des teneurs d'α-cellulose et d'hémicellulose. Cette différence entre les deux essais peut être due à la réaction d'hydrolyse de l'hémicellulose par la solution de NaOH. Par exemple, durant l'essai 1, la teneur d'α-cellulose est inférieure que celle trouvé dans l'essai 2 (57,81 % vs 76,50 %, respectivement). Une hydrolyse plus importante d'hémicellulose a donc lieu dans la fraction d'holocellulose traitée (essai 1). Cela engendre à son tour une augmentation de la teneur d'hémicellulose trouvée dans l'essai 1.

II.3.2.2 Application de la méthode de Collard - Résultats

Les résultats obtenus par cette méthode sont rapportés dans les travaux précédents de Missaoui [9] et Sangaré [1]. Ils sont présentés dans le tableau II-4 avec leurs incertitudes de mesures correspondantes.

Tableau II-4 Composition chimique des grignons d'olives et de la bagasse d'Agave Salmiana en appliquant la méthode de Collard

	Extractibles (%) *(erreur)*	**Lignine** (%) *(erreur)*	**α-cellulose** (%) *(erreur)*	**Hémicellulose** (%) *(erreur)*
	Grignons d'olives (GO)			
Thèse de Missaoui [9]	5,9 *(0,1)*	30,5 *(0,3)*	16,8 *(0,3)*	46,8 *(1,1)*
	Bagasse d'Agave Salmiana (AB)			
Thèse de Sangaré [1]	1,4 *(0,1)*	14,2 *(0,1)*	40,7 *(0,5)*	43,8 *(0,4)*

II.3.2.3 Comparaison des résultats expérimentaux

Comme le montrent les tableaux II-3 et II-4, on trouve une disparité au niveau des résultats des deux méthodes pour les deux matrices étudiées.

La différence entre les teneurs en extractibles peut être attribuée à l'utilisation de deux solvants organiques différents (solubilité différentes), ainsi que de l'hétérogénéité des matrices.

Dans le cas de la teneur en lignine, pour les GO par exemple, le taux déterminé par la méthode Carrier-Malardier (45,7 % - tableau II-3) est supérieur à celui trouvé en utilisant la méthode de Collard (30,5 % - tableau II-4).

Cela peut être le résultat de la différence de durée du traitement à l'acide (24 h pour Collard par rapport à 5 h pour Carrier-Malardier). La récupération de masse est plus élevée pour une durée de traitement plus courte car l'hydrolyse peut être considérée non complète à un temps moins long. La teneur en lignine peut alors augmenter car le résidu récupéré peut contenir d'autres éléments que la lignine de Klason. En effet, une analyse HPLC du liquide récupéré après traitement à l'acide sulfurique peut confirmer si la fragmentation de divers composants tel que la cellulose ou l'hémicellulose a eu lieu en détectant le glucose et le xylose, par exemple [15].

D'autre part, les teneurs en hémicellulose sont plus élevées avec la méthode de Collard qu'avec la méthode de Carrier-Malardier. Tandis que les teneurs de cellulose y sont inférieures. La méthode de Carrier-Malardier est plus efficace au niveau de la détermination des teneurs d'hémicellulose et d'α-cellulose, puisqu'une étape de délignification au $NaClO_2$ est effectuée avant l'attaque basique. Cette dernière permet ainsi de sélectivement hydrolyser l'hémicellulose et les régions amorphes de la cellulose, qui sont les seuls constituants présents dans le composé blanc d'holocellulose après délignification. Cependant, elle ajoute une étape supplémentaire dans la méthode, pouvant entraîner des erreurs expérimentales supplémentaires.

En revanche, la méthode de Collard ne procède pas à cette délignification. Par conséquent, il existe une probabilité de surestimation de l'hémicellulose hydrolysée lors de l'attaque basique, ce qui peut ensuite affecter le taux de cellulose (calculé par différence). En effet, la lignine peut être éliminée en plus de l'hémicellulose par la solution de NaOH [13] modifiant alors les résultats.

II.4 Stratégie pour le choix de la méthode

Le choix de la méthode présente alors un impact sur les résultats de la composition de la biomasse, tel qu'il est observé dans la littérature et dans le travail expérimental réalisé. Différentes méthodes de dosage peuvent être appliquées pour déterminer la composition, mais ce qui est primordial c'est de trouver la bonne stratégie pour le faire. Cette dernière dépend des objectives de l'étude envisagée, en d'autres termes de ses enjeux. Si l'objectif de l'étude est une détermination simple de la composition, il conviendrait de choisir une méthode qui ne nécessite pas trop d'étapes afin de réduire les erreurs expérimentales (dans notre cas : méthode de Collard). Cependant, si l'objectif est d'isoler les constituants de la biomasse en forme résiduelle, il est préférable de choisir une méthode de fractionnement adaptée, telle que la méthode de Carrier-Malardier. Celle-ci favorise la valorisation de ces fragments et leurs utilisations dans d'autres tests de caractérisation. Par exemple, l'holocellulose qui est composée de α-cellulose et d'hémicellulose est utilisée comme matrice pour les matières composites, d'où l'importance de l'isoler [16].

II.5 Synthèse

Dans ce chapitre, trois méthodes de dosage des constituants de la biomasse lignocellulosique sont comparées : la méthode de Van Soest, la méthode de Carrier-Malardier et la méthode de Collard.

Pour donner suite au comparatif présenté dans la littérature, ainsi que dans le travail réalisé sur les grignons d'olives et la bagasse d'agave Salmiana, il s'est confirmé qu'une différence de résultats est en effet présente. La disparité au niveau des résultats de chaque méthode peut être expliquée par l'application de différentes procédures et conditions expérimentales.

En effet, le protocole de Van Soest a présenté des inconvénients liés aux incertitudes et à des problèmes de sous-estimations. Cependant, l'étape de délignification par exemple en amont de l'attaque basique durant l'application de la méthode de Carrier-Malardier est considérée comme efficace pour ne pas surestimer la teneur de l'hémicellulose affectant ainsi le taux de cellulose. Par ailleurs, une exposition à l'acide sulfurique prolongée comme dans la méthode de Collard peut influencer le taux de résidu récupéré auquel peut s'attribuer autres substances que la lignine insoluble à l'acide, surestimant ainsi le vrai taux de lignine. Sans oublier de mentionner que la méthode de Carrier-Malardier présente l'avantage d'extraire des résidus spécifiques (holocellulose par exemple). En revanche, cela nécessite plus d'étapes par rapport au protocole de Collard augmentant ainsi les erreurs expérimentales.

Finalement, une stratégie de travail est proposée en fonction des objectifs de chaque étude. Dans le cas où des résidus spécifiques doivent être isolés et valorisés, la méthode de fractionnement de la biomasse est suggérée. Au cours de cette thèse (cf. chapitre IV), la

technique de fractionnement est utilisée pour extraire la lignine de la matrice de l'AB et ensuite examiner sa décomposition par pyrolyse. D'autre part, la méthode de détermination globale de la composition de la biomasse peut être considérée simple. Elle ne nécessite pas trop d'étapes réduisant ainsi les erreurs expérimentales.

II.6 Références

[1] D. Sangare, "Experimental and Simulation Study of the Hydrothermal Carbonization of Biomasses for the Production of Synthetic Fuels," 2021.

[2] W.-J. Liu and H.-Q. Yu, "Thermochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass into Mass-Producible Fuels: Emerging Technology Progress and Environmental Sustainability Evaluation," *ACS Environ. Au*, vol. 2, no. 2, pp. 98–114, Mar. 2022, doi: 10.1021/acsenvironau.1c00025.

[3] C. L. Williams, R. M. Emerson, and J. S. Tumuluru, "Biomass Compositional Analysis for Conversion to Renewable Fuels and Chemicals," in *Biomass Volume Estimation and Valorization for Energy*, J. S. Tumuluru, Ed., InTech, 2017. doi: 10.5772/65777.

[4] M. Carrier *et al.*, "Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass," *Biomass Bioenergy*, vol. 35, no. 1, pp. 298–307, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.biombioe.2010.08.067.

[5] P. J. Van Soest, J. B. Robertson, and B. A. Lewis, "Methods for Dietary Fiber, Neutral Detergent Fiber, and Nonstarch Polysaccharides in Relation to Animal Nutrition," *J. Dairy Sci.*, vol. 74, no. 10, pp. 3583–3597, Oct. 1991, doi: 10.3168/jds.S0022-0302(91)78551-2.

[6] A. Malardier, "Analyse des composants chimiques structuraux (lignines, cellulose) et des composés phénoliques du bois de Robinier," 2014.

[7] S. Li, S. Xu, S. Liu, C. Yang, and Q. Lu, "Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas," *Fuel Process. Technol.*, vol. 85, no. 8–10, pp. 1201–1211, Jul. 2004, doi: 10.1016/j.fuproc.2003.11.043.

[8] F.-X. Collard, "Nouvelles stratégies catalytiques pour la gazéification de la biomasse : Influence de métaux imprégnés sur les mécanismes de pyrolyse," Université de Technologie de Compiègne, 2012.

[9] A. Missaoui, "A. Study of biomass conversion into energy by hydrothermal process of carbonization: Characterization of products formed from olive pomace," PhD Thesis, Université d'Orléans, France, 2018.

[10] A. Missaoui, S. Bostyn, V. Belandria, B. Cagnon, B. Sarh, and I. Gökalp, "Hydrothermal carbonization of dried olive pomace: Energy potential and process performances," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 128, pp. 281–290, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.09.022.

[11] D. Sangare *et al.*, "Modeling of *Agave Salmiana* bagasse conversion by hydrothermal carbonization (HTC) for solid fuel combustion using surface response methodology," *AIMS Energy*, vol. 8, no. 4, pp. 538–562, 2020, doi: 10.3934/energy.2020.4.538.

[12] D. Sangaré, S. Bostyn, M. Moscosa Santillán, P. García-Alamilla, V. Belandria, and I. Gökalp, "Comparative pyrolysis studies of lignocellulosic biomasses: Online gas quantification, kinetics triplets, and thermodynamic parameters of the process," *Bioresour. Technol.*, vol. 346, p. 126598, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126598.

[13] N. F. Sayakulu and S. Soloi, “The Effect of Sodium Hydroxide (NaOH) Concentration on Oil Palm Empty Fruit Bunch (OPEFB) Cellulose Yield,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 2314, no. 1, p. 012017, Aug. 2022, doi: 10.1088/1742-6596/2314/1/012017.
[14] Y. Gu, J. Guo, A. Nawaz, I. Ul Haq, X. Zhou, and Y. Xu, “Comprehensive investigation of multiples factors in sulfuric acid pretreatment on the enzymatic hydrolysis of waste straw cellulose,” *Bioresour. Technol.*, vol. 340, p. 125740, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125740.
[15] B. S. Pereira, A. A. Schmatz, C. De Freitas, F. Masarin, and M. Brienzo, “Fruit and Restaurant Waste Polysaccharides Recycling Producing Xylooligosaccharides,” *Recycling*, vol. 8, no. 1, p. 16, Jan. 2023, doi: 10.3390/recycling8010016.
[16] A. Álvarez, S. Cachero, C. González-Sánchez, J. Montejo-Bernardo, C. Pizarro, and J. L. Bueno, “Novel method for holocellulose analysis of non-woody biomass wastes,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 189, pp. 250–256, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.02.043.

III. Chapitre III

Etude du Procédé de Carbonisation Hydrothermale

III.1 Introduction

L'étude bibliographique du chapitre I a présenté la carbonisation hydrothermale comme étant une voie prometteuse de valorisation énergétique pour la biomasse humide notamment par le biais de la production d'un matériau combustible carboné appelé hydrochar. Elle a montré également que les propriétés de l'hydrochar dépendent des conditions opératoires et de la nature de la biomasse traitée. Rappelons qu'au cours de ce travail, on s'est concentré essentiellement sur l'étude de deux matrices de déchets agricoles : les grignons d'olives (GO) et la bagasse d'Agave Salmiana (AB). Ces deux biomasses ont été étudiées précédemment dans les travaux de thèses de Missaoui [1] et Sangaré [2].

L'objectif de ce chapitre III est d'analyser les effets des conditions opératoires sur l'HTC des GO et de l'AB.

Ce chapitre est réparti en deux sections.

A. La première partie est consacrée à l'optimisation du procédé d'HTC traitant GO et AB. Ainsi, une comparaison des effets des conditions opératoires sur ces deux matrices est réalisée. Cette partie a pour but également d'identifier les conditions optimales afin de produire des hydrochars présentant les propriétés adéquates à l'application énergétique. Ainsi le pouvoir calorifique supérieur, les rendements massiques et énergétiques, les taux d'humidité et celui des matières volatiles ont été étudiés.
B. La deuxième partie est dédiée à l'évaluation énergétique globale du procédé HTC. Elle regroupe trois scénarios différents visant le devenir de la phase liquide issue de l'HTC. Par ailleurs pour chaque scénario, le bilan énergétique est calculé suivant trois conditions : adiabatiques, stationnaires et de démarrage. Le procédé HTC est subdivisé en opérations unitaires, accompagnées d'une présentation détaillée des équations utilisées pour calculer le bilan énergétique.

La méthodologie des plans d'expériences du type Doehlert est appliquée dans ce chapitre afin de mieux comprendre et analyser les effets des conditions opératoires sur l'HTC. La théorie de ce type de plans d'expérience est également présentée.

III.2 Partie A : Optimisation du procédé HTC

III.2.1 Dispositif expérimental et protocole

La figure III-1 représente la procédure expérimentale pour le procédé d'HTC effectué au cours de ce travail. Le protocole est identique à celui présenté dans les travaux de thèses précédemment réalisés par l'équipe au laboratoire ICARE [1], [2].

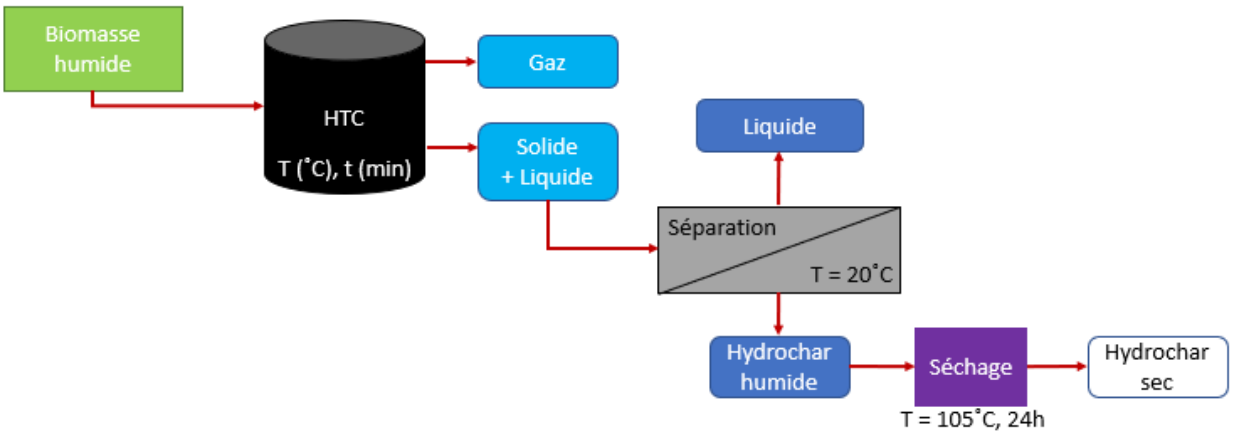


Figure III-1 Schéma de procédé et principe expérimental de l'HTC

La biomasse humide est introduite dans le réacteur à température ambiante. Le milieu réactionnel est ensuite purgé de l'air résiduel à l'aide d'une pompe à vide.

Au moment où la pression à l'intérieur du réacteur est de l'ordre de 20-50 mbar, le chauffage du système est initié. Le système est porté, grâce à un four, de la température ambiante jusqu'à la température de consigne en appliquant le programme de chauffage décrit dans l'annexe B.2.1 et B.2.2. Cette température est maintenue grâce à un système de régulation pendant une durée prédéterminée. A la fin de cette durée, le chauffage et arrêté et le réacteur est refroidi à l'air libre.

Au cours de chaque expérience, la température ainsi que la pression sont monitorées et enregistrées. D'ailleurs, la pression n'est pas régulée, puisqu'elle est autogène.
Ce procédé génère trois phases : solide, liquide et gaz.

Le produit gazeux est récupéré et stocké dans un sac pour ensuite être analysé par une chromatographie en phase gazeuse (µGC).

Le mélange (solide+liquide), recueilli après refroidissement du réacteur, est filtré à l'aide d'un système de filtration (porosité 8 µm) sur Büchner à température ambiante. Cette étape permet de récupérer le solide humide (hydrochar) ainsi que le produit liquide.

L'hydrochar humide, quant à lui, est séché à 105°C pendant 24 h à l'étuve et ensuite stocké.

III.2.1.1 Réacteurs employés pour l'HTC

Deux types de réacteurs autoclaves batch ont été utilisés dans ce travail : un réacteur non-agité et un réacteur agité.

Il est important de noter que la production des hydrochars a été réalisée dans des travaux de thèses antérieurs, utilisant le réacteur agité pour le GO (Missaoui [1]) et le réacteur non agité

pour l'AB (Sangaré [2]). Les caractéristiques de ces deux réacteurs sont présentées ci-dessous. Elles sont d'ailleurs détaillées dans les travaux précédents [1], [2].

III.2.1.1.a Réacteur autoclave non-agité

La figure III-2 représente le dispositif expérimental du réacteur autoclave non-agité [2].

Le réacteur batch non-agité (Top Industrie, France) de 50 mL, en alliage Nickel (Iconel 718) supporte une température maximale de 550°C et une pression maximale de 250 bars.

Ce réacteur a été utilisé pour le traitement de la bagasse d'Agave Salmiana. Pour chaque expérience, environ 27 ± 0,001 g d'eau distillée sont ajoutés à 3 ± 0,001 g (masse sèche) de bagasse pour obtenir un ratio massique biomasse/eau équivalent à 1/9 [2]. Ce rapport a été choisi en raison de la nature fibreuse de la bagasse qui gonfle au contact de l'eau [3].

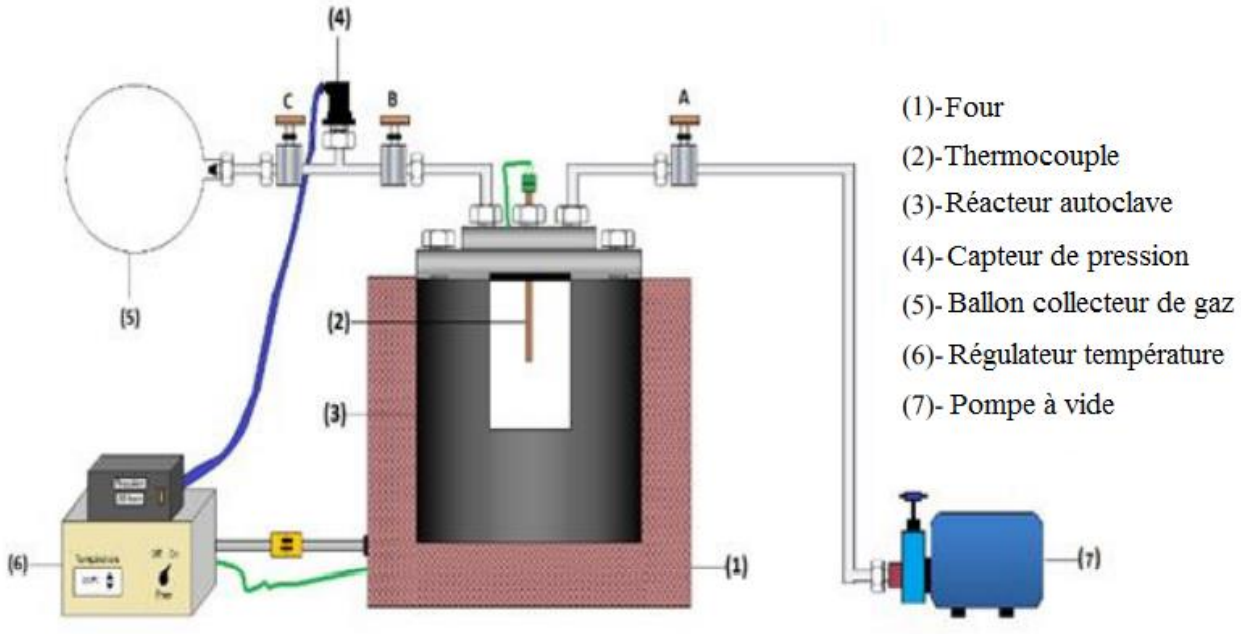


Figure III-2 Dispositif expérimental du réacteur autoclave non-agité 50 mL [2]

III.2.1.1.b Réacteur autoclave agité

La figure III-3 montre le réacteur autoclave agité [1].

Le réacteur batch agité (Top Industrie, France) de 300 mL, en acier inoxydable 1.4571 supporte une température maximale de 300°C et une pression maximale de 100 bars. Il est muni d'un agitateur magnétique (1500 trs/min max, P=50 W) contrôlé à l'aide d'un boitier de commande. La vitesse d'agitation optimale varie en fonction de la matrice traitée. Une étude précédente de modélisation a permis de montrer que la vitesse optimale d'agitation est de 550 trs/min par exemple dans le cas du traitement des noyaux d'avocats [4].

Ce réacteur a été utilisé pour le traitement de grignons d'olives. Pour chaque expérience, environ 180 ± 0,01 g d'eau distillée sont ajoutés à 60 ± 0,01 g (masse sèche) de grignons pour obtenir un ratio massique biomasse/eau égal à 1/3 [1]. L'agitation a été réglée à 200 trs/min dans les travaux de Missaoui [1], [5]. Cette vitesse avait été déterminée de façon expérimentale par un changement visuel de l'état d'homogénéité à la pression atmosphérique et à la température ambiante.

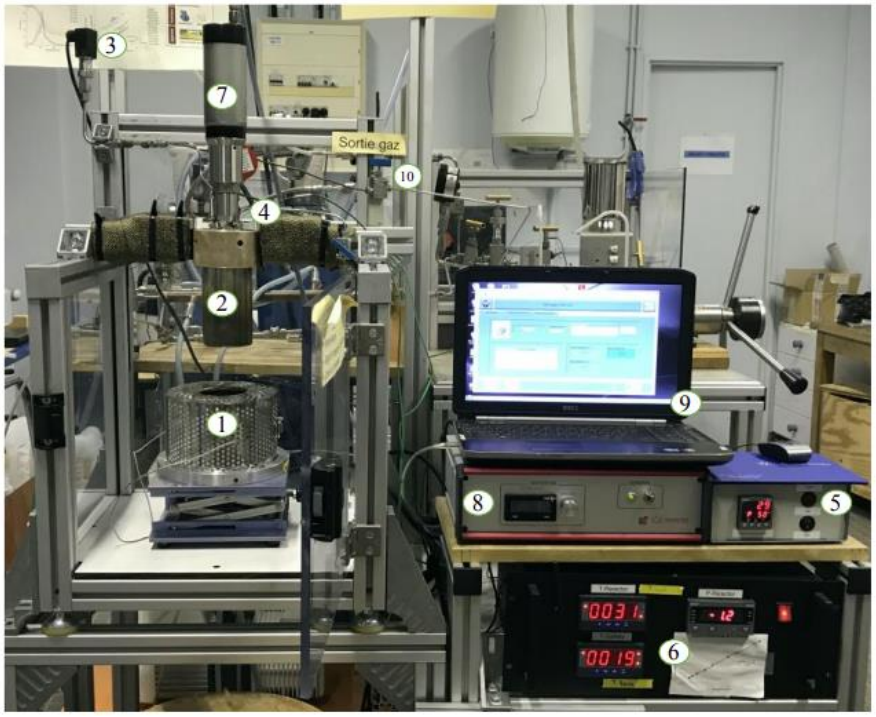


Figure III-3 Dispositif expérimental du réacteur autoclave agité 300 mL [1]

Les travaux de Missaoui [1] et Sangaré [2] ont étudié les effets de la température (T), la durée de traitement (t) et le ratio biomasse/eau sur l'HTC. Cependant ils ont trouvé que T et t affectent le procédé plus que le ratio. Ainsi, pour ce travail, seuls T et t sont étudiés.

Pour mieux comprendre et analyser l'effet de ces deux conditions opératoires sur l'HTC des GO et de l'AB, un plan d'expérience de type Doehlert est appliqué. La théorie ainsi que l'application de ce plan sont présentées dans la section suivante.

III.2.2 Application de plan d'expérience à l'HTC

L'approche des plans d'expériences consiste à établir une relation mathématique entre les variables (nommés facteurs) dont dépend la fonction de réponse, tout en effectuant le minimum d'expériences. L'exploitation de cette relation permet de déterminer, la valeur de la réponse à un endroit du domaine étudié où aucune expérience n'a été effectuée et d'en déduire ainsi les effets de différentes conditions opératoires sur le procédé.

Le facteur primordial pour le choix du type de plan d'expérience correspond au nombre d'expériences nécessaires à réaliser.

Dans ce travail, le type Doehlert est choisi pour son nombre d'expériences requises le plus faible. Ce nombre (N) est calculé par la formule suivante $N = k^2 + k + 1$, où k est le nombre de facteurs.

Certes, il est indispensable pour cette approche de choisir quels sont les facteurs à étudier afin de déterminer le nombre d'expériences nécessaires. Comme déjà mentionné, seuls deux facteurs sont étudiés dans ce travail : la température (T) et la durée de traitement (t).

III.2.2.1 Plan d'expérience du second degré – Type Doehlert

La principale caractéristique du plan de type Doehlert est de proposer un nombre minimal d'expériences pour la détermination du modèle mathématique. Par ailleurs, il permet facilement la recherche d'optimum, qui ne serait pas dans le domaine initial, par glissements des expériences. Dans un plan à deux facteurs (k=2), le nombre minimum d'expériences (N) à réaliser est 7 avec un facteur à cinq niveaux et un facteur à trois niveaux mais le point au centre peut être répétés afin d'améliorer le calcul des erreurs expérimentales. La distribution de ces expériences est uniforme. Ces points expérimentaux sont positionnés autour d'un point central formant ainsi un cube-octaèdre comme le montre la figure III-4.

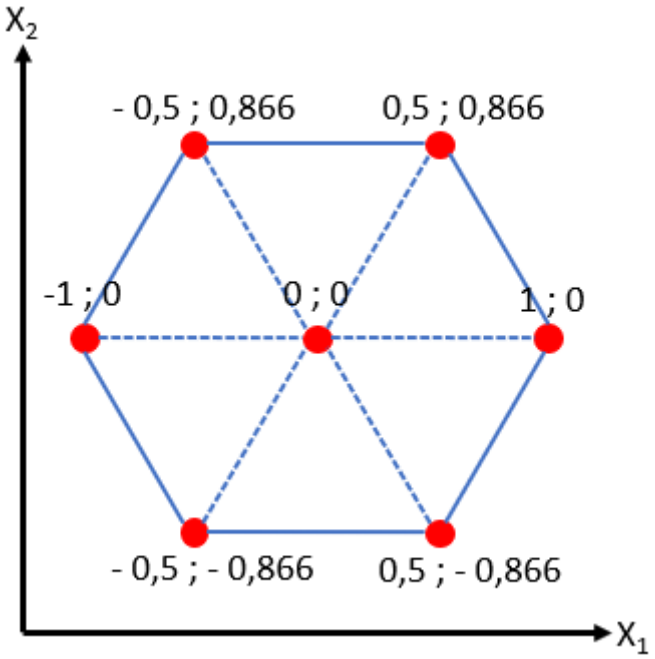


Figure III-4 Représentation graphique du plan d'expériences de Doehlert pour l'établissement d'un modèle du second degré avec deux facteurs

Pour ce travail, le facteur de température (T) est étudié à cinq niveaux (180, 197, 215, 232 et 250°C) et la durée de traitement (t) à trois niveaux (0, 30 et 60 min). Au total, dix expériences sont effectuées pour déterminer les principaux effets de T et t sur l'HTC (tableau III-1). T et t sont symbolisées par les variables réduites X_1 et X_2, respectivement.

Les dix tests comprennent quatre répétitions au centre du domaine expérimental. Ce point central (0;0) correspond à T = 215°C et t = 30 min. Les pas de variations pour la température (X_1) et la durée de traitement (X_2) sont de 17,5°C et 30 min, respectivement.

La matrice expérimentale est présentée en coordonnées réelles et réduites dans le tableau III-1.

Tableau III-1 Matrice Doehlert pour deux facteurs

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

Les résultats de ces expériences permettent d'établir un modèle mathématique afin de déterminer la relation entre les fonctions réponses et les facteurs étudiés [6]. Ce modèle consiste en une équation polynomiale du second degré donnée par l'équation E.III-1.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{22}X_2^2 \qquad \text{(E.III-1)}$$

Où, Y représente la valeur de la réponse estimée, et (b_i), (b_{ii}) et (b_{ij}) représentent les coefficients du premier ordre, des termes carrés et des interactions de premier ordre, respectivement. Ces coefficients ont été calculés à l'aide de la méthode des moindres carrés utilisant le logiciel Statgraphics Centurion XV (Sigma-Plus, France).

Les réponses correspondant aux caractéristiques de l'hydrochar produit et à la performance énergétique de l'HTC sont déterminés dans ce travail. Ces différents paramètres sont détaillés durant l'optimisation dans les paragraphes qui suivent.

III.2.3 Optimisation et modélisation des paramètres opératoires de l'HTC

III.2.3.1 Caractérisation des hydrochars et modélisation de leurs caractéristiques

Les hydrochars et leurs matières premières ont été caractérisés grâce à des analyses ultimes et immédiates. Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) des échantillons a été aussi mesuré. Les performances énergétiques du procédé HTC ont également été estimées.
Toutes ces analyses et leurs protocoles sont détaillés dans l'annexe B.1.

1. Les expériences visant à caractériser les hydrochars ont été menées dans des thèses antérieures [1],[2]. Ainsi, cette partie reprend les résultats des travaux de thèse de Missaoui [1] et Sangaré [2] afin de réaliser la synthèse de l'effet de l'HTC sur les deux matrices GO et AB. **Analyse ultime**

Le tableau III-2 présente la composition élémentaire chimique des biomasses initiales et des hydrochars obtenus lors des expériences.

Tableau III-2 Analyse ultime des biomasses GO et AB brutes et de leurs hydrochars correspondants

	Analyse ultime (%)									
	N		**C**		**H**		**O** [1]		**S**	
	GO	**AB**	**GO**	**AB**	**GO**	**AB**	**GO**	**AB**	**GO**	**AB**
Biomasse brute	2,3	0,6	46,8	38,0	5,4	4,1	44,4	56,1	1,0	n.d.
215–30	1,7	0,3	58,8	46,0	5,7	5,5	32,8	48,0	0,9	n.d.
180–30	2,3	0,4	53,7	43,0	5,8	5,2	37,2	52,0	1,0	n.d.
250–30	1,7	0,4	62,7	54,4	5,6	4,9	29,1	40,3	0,9	n.d.
197–0	2,1	0,8	52,6	36,4	5,9	4,7	38,5	58,0	1,0	n.d.
232–60	1,9	0,3	59,5	55,2	5,4	5,3	31,1	39,2	1,0	n.d.
197–60	1,9	0,2	58,0	44,9	5,5	5,4	33,6	49,5	0,9	n.d.
232–0	1,9	0,2	57,2	46,0	5,5	5,4	34,4	49,0	1,0	n.d.
215–30	1,8	0,2	58,8	46,0	5,6	5,4	32,9	49,0	0,9	n.d.
215–30	1,7	0,3	56,7	47,0	5,4	5,6	35,3	47,0	1,0	n.d.
215–30	1,9	n.d.	59,9	n.d.	5,6	n.d.	33,4	n.d.	1,0	n.d.

[1]Teneur en oxygène déterminée par différence

Au niveau des biomasses brutes, on remarque que les GO présentent une teneur de carbone supérieure à celle de l'AB. Cependant pour la teneur en oxygène, AB contient plus d'oxygène que les GO. Des valeurs comparables, au niveau de la composition des matières brutes, sont rapportés dans la littérature pour les mêmes biomasses [7]–[9].

De même pour les hydrochars, chaque matrice a présenté sa propre composition élémentaire comme observé dans le tableau III-2.

Les teneurs d'hydrogène, d'azote et de soufre sont relativement stables aux alentours de 5,5 %, 2 % et 1,0 %, respectivement dans le cas des GO et des valeurs de 5,3 % et 0,3 % respectivement pour l'AB. Des résultats similaires sont observées dans la littérature [10]–[12], où les teneurs d'hydrogène, d'azote et de soufre n'ont pas présenté de variation significative.

En ce qui concerne les teneurs d'oxygène et de carbone dans les hydrochars, ils varient en fonction de la température et de la durée de traitement. La teneur en carbone a augmenté avec l'augmentation de la température et de la durée de traitement durant l'HTC, cependant la proportion d'oxygène a diminué. Par exemple dans le cas des hydrochars des GO, pour une même durée de traitement de 30 min, la teneur en carbone est de 53,7 % à 180°C. Elle a augmenté à 62,7 % pour une température de 250°C. Quant à l'oxygène, sa teneur était de 37,2 % à 180°C et a diminué à 29,1 % à 250°C. Les mêmes tendances sont observées pour les hydrochars de l'AB. La réduction de la teneur en oxygène et l'augmentation du carbone sont attribuées aux réactions de décarboxylation et de déshydratation [13], [14].

Seules les modélisations des teneurs du carbone et de l'oxygène en fonction de la température et la durée de traitement sont présentées dans la suite de cette section, afin de mieux comprendre leurs tendances. En ce qui concerne les teneurs en hydrogène, azote et soufre, elles ne sont pas modélisées puisqu'elles étaient relativement stables.

Les modèles mathématiques décrivant les réponses recherchées des propriétés en variant la température et la durée de traitement sont présentés dans l'annexe B.2.4.

A- Teneur en oxygène

Les effets globaux de la température et de la durée de traitement sur la teneur en oxygène sont illustrés dans la figure III-5 (a1 et b1). Elles montrent un comportement comparable des deux biomasses. La température et la durée de traitement affectent négativement la variation de la teneur en oxygène pour les GO et l'AB. Le tracé de contour 2D (figures III-5 a2 et 5 b2) montre que pour produire les hydrochars les plus pauvres possibles en oxygène (%), il faut opérer dans un domaine opératoire ayant une température de l'ordre de 250°C et un temps minimal de 30 minutes pour GO par contre pour AB ce temps minimal est de 45 min. Par ailleurs, plus la teneur en oxygène est faible, plus le pouvoir calorifique du combustible est élevé [15].

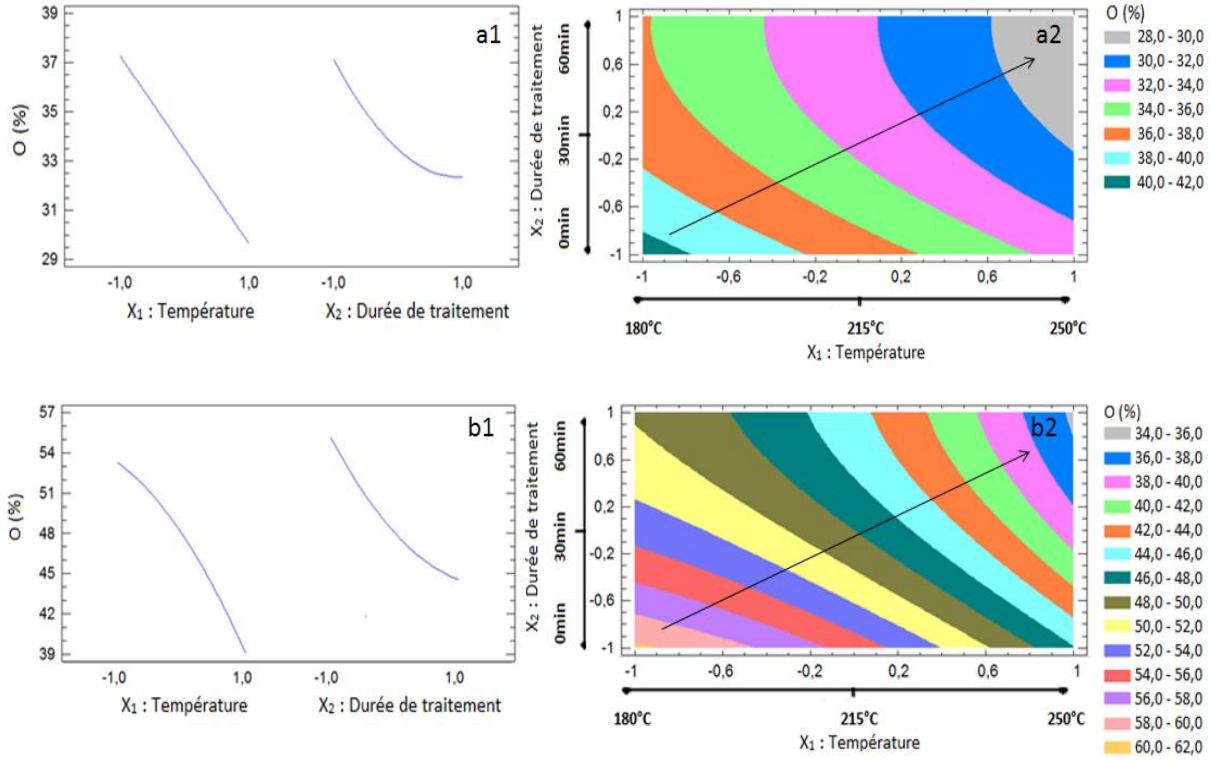


Figure III-5 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur O (%) (a1 : GO, b1 : AB) et tracés de contour 2D correspondants (a2 : GO, b2 : AB)

B- Teneur en carbone

La température et la durée de traitement influencent positivement la teneur en carbone dans les deux cas GO et AB comme le montre la figure III-6 a1 et b1. Cependant, il y a une légère différence au niveau de l'effet de la durée de traitement entre GO et AB. Dans le cas des GO, elle présente d'abord un effet positif jusqu'à une durée de 30 min environ où il commence à être négatif. Cela n'est pas observé dans le cas de l'AB où l'effet est positif dans tout le domaine étudié.

Ainsi, il est souhaitable d'opérer à des températures aux alentours de 250°C pour les deux biomasses ciblant des taux élevés en carbone afin d'obtenir des pouvoirs calorifiques élevés [15]. De plus, il faut opérer à une période de traitement d'environ 30 minutes dans le cas des GO et 60 minutes pour l'AB (figure III-6 a2 et b2).

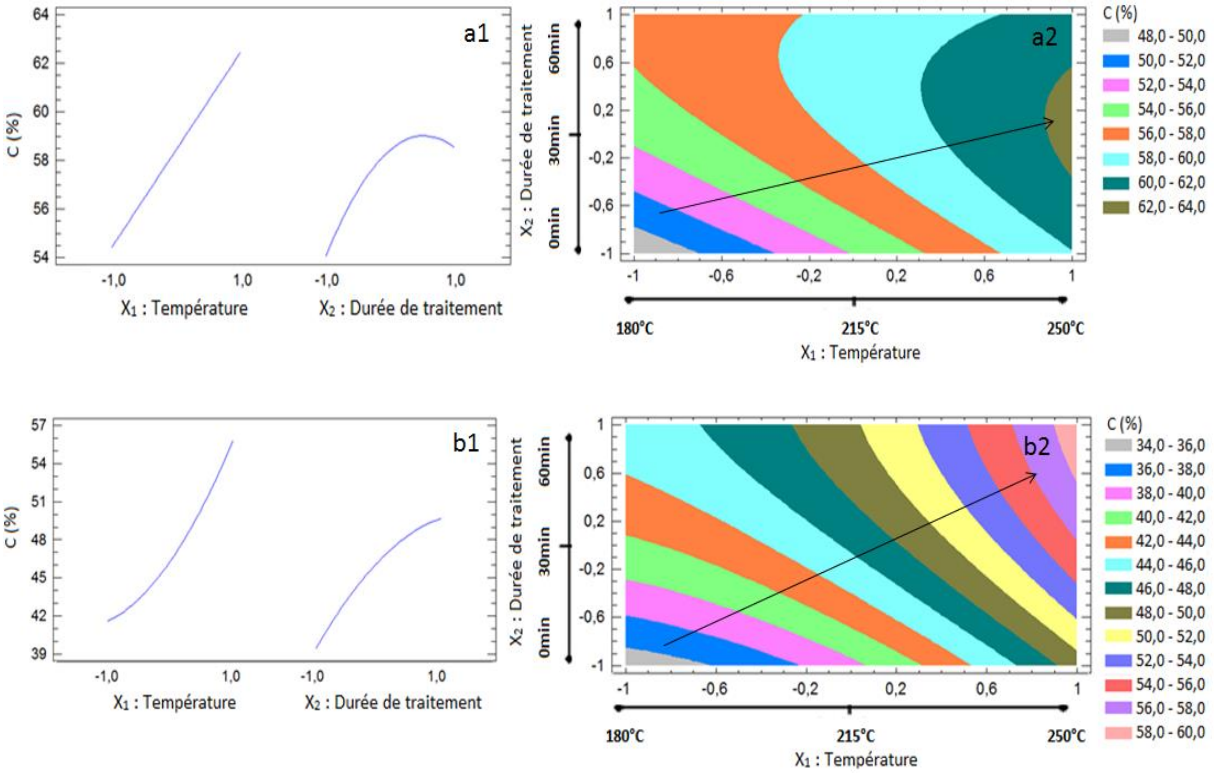


Figure III-6 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur C (%) (a1 : GO, b1 : AB) et tracés de contour 2D correspondants (a2 : GO, b2 : AB)

Ces variations ont engendré une évolution dans les ratios atomiques d'H/C et O/C présentés sous la forme d'un diagramme de Van Krevelen (figure III-7). Le calcul de ces rapports (H/C et O/C) est détaillé dans l'annexe B.1.1.

La diminution des rapports atomiques O/C et H/C montre que la décomposition des deux biomasses a été induite par des réactions de déshydratation et de décarboxylation. Cependant, les tendances des phénomènes de déshydratation et de décarboxylation sont devenues de plus en plus évidentes à des températures plus élevées et à une durée de traitement plus longue. Cela engendre ainsi les différentes positions des hydrochars produits au niveau du digramme Van Krevelen (figure III-7).

Cette diminution est moins marquée pour AB qui révèle une certaine constance pour le rapport H/C.

Les hydrochars des GO produits à partir de 215°C-30 min (en plus de l'hydrochar produit à 197°C-60 min) se trouvent dans le domaine de la tourbe (figure III-7 a). Ce n'est pas le cas pour les hydrochars de l'AB qui se trouvent majoritairement dans le domaine de la biomasse (figure III-7 b) sauf les deux hydrochars produits à 232°C-60 min et 250°C-30 min. Ce qui indique que les conditions de traitement appliquées favorisent l'amélioration de la qualité énergétique des GO mais pas forcément celle de l'AB.

Des résultats similaires sont rapportés dans la littérature, comme dans les études de Volpe et Fiori [8] et de Erses Yay et al. [16] concernant les hydrochars des résidus d'oléiculture.

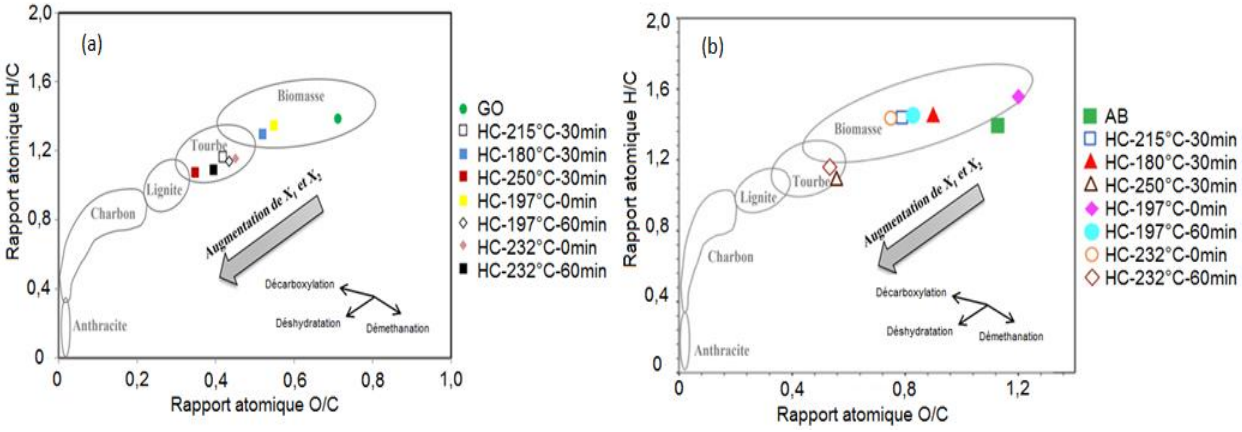


Figure III-7 Diagramme de Van Krevelen pour les GO (a), l'AB (b) et les hydrochars produits à différentes températures et durées de traitement

III.2.3.1.b Analyse immédiate

Les résultats de l'analyse immédiate des biomasses brutes et des hydrochars produits sont présentés dans le tableau III-3.

Tableau III-3 Analyse immédiate des biomasses (GO et AB) et de leurs hydrochars correspondants

	Analyse immédiate (%)							
	TH		**MV**		**CF**		**Cendres**	
	GO	**AB**	**GO**	**AB**	**GO**	**AB**	**GO**	**AB**
Biomasse	7,7	5,0	66,7	77,9	16,6	13,4	9,0	3,8
215–30	3,2	3,0	63,8	72,0	31,1	23,6	1,9	1,4
180–30	3,9	4,5	67,3	73,7	26,4	17,3	2,4	4,2
250–30	1,6	2,5	56,9	59,4	36,1	33,9	5,4	4,2
197–0	3,6	4,7	67,6	81,3	25,7	13,3	3,1	0,7
232–60	2,4	3,3	60,2	62,1	33,2	30,1	4,2	4,5
197–60	2,5	4,4	61,7	72,9	30,4	21,0	5,4	1,8
232–0	2,3	3,3	61,8	71,1	31,5	20,8	4,4	4,9
215–30	3,2	3,0	65,0	74,7	30,2	20,8	1,6	1,4
215–30	2,8	3,1	65,0	74,2	31,1	20,8	1,1	2,0
215–30	2,5	n.d.	62,8	n.d.	31,2	n.d.	3,5	n.d.

TH: taux d'humidité, MV: matière volatile, CF: carbone fixe

Les modèles mathématiques de TH, MV, CF, et la teneur en cendres pour les hydrochars sont déterminés et rapportés dans l'annexe B.2.4.

A- Taux d'humidité

Le taux d'humidité (TH) des hydrochars a diminué avec l'augmentation de la température et de la durée du traitement pour les deux biomasses. Cette diminution de la teneur en eau est principalement due à l'élimination du groupe hydroxyle lors de l'hydrolyse et la déshydratation qui se produisent pendant l'HTC [10], [17].

En effet, cela engendre une hydrophobie au sein de hydrochars. Cet aspect réduit ainsi la consommation énergétique par l'unité de séchage de l'hydrochar une fois celui-ci récupéré, ce qui est favorable pour le bilan énergétique global de l'HTC.

Comme le montre la figure III-8 a1 et b1, la température influence négativement TH dans les deux cas des GO et de l'AB. Et la durée de traitement influence négativement GO, contrairement à AB où elle présente une tendance différente. En effet, la durée de traitement présente un effet négatif sur le TH de l'AB jusqu'à une durée de 30 min environ. Au-delà de cette durée elle présente un effet positif dans le domaine étudié.

Toutefois dans le cas des GO, la température semble influencer TH plus que la durée de traitement.

D'ailleurs, pour obtenir des hydrochars ayant des bas TH, il faut opérer à 250°C à 0 min pour GO et 250°C à 30 min pour AB (figure III-8 a2 et b2).

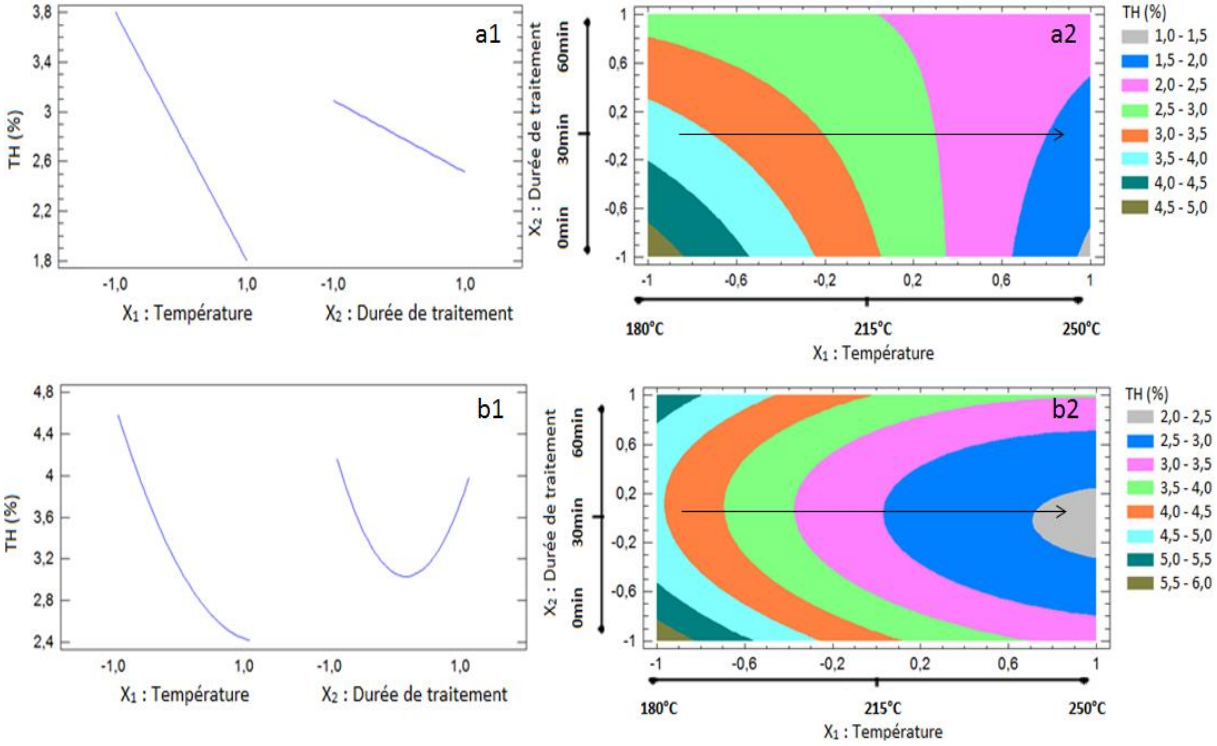


Figure III-8 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur TH (%) (a1 : GO, b1 : AB) et tracés de contour 2D correspondants (a2 : GO, b2 : AB)

B- Matières volatiles

La même tendance d'évolution est observée pour la teneur en matières volatiles (MV) pour les deux matrices GO et AB comme illustré dans la figure III-9. MV a diminué avec l'augmentation des deux paramètres opératoires. Ce résultat indique la présence d'une étape de

dévolatilisation pendant l'HTC. La réduction du taux de MV en fonction des conditions opératoires est en accord avec la littérature, par exemple les travaux de Zhang et al. [18] sur les hydrochars des déchets de fruits et les travaux de Atallah et al. [10] concernant les hydrochars des résidus d'oléiculture.

Pour les deux biomasses le graphique des effets globaux (figure III-9 a1 et b1) révèle que l'impact négatif de la température sur MV est supérieur à celui présenté par la durée de traitement. Cependant pour AB, la température présente une légère différence où son effet est positif jusqu'environ 200°C et par la suite devient négatif.

Un faible taux de MV est suggéré afin d'augmenter les températures d'inflammation. Cette faible teneur réduit ainsi les risques d'incendie pour les hydrochars [19]. C'est pourquoi, afin de cibler une faible teneur en MV, on doit opérer à des températures élevées de l'ordre de 250°C pour les deux biomasses et des durées de traitement élevées (figure III-9 a2 et b2).

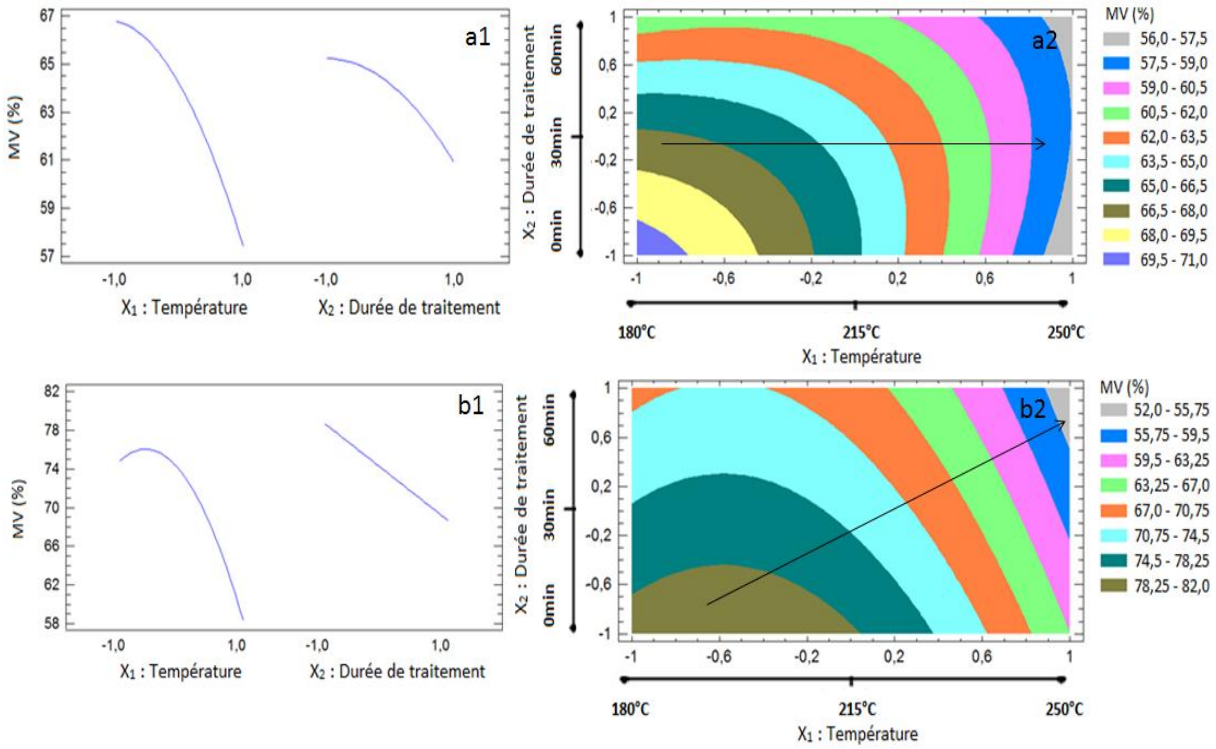


Figure III-9 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur MV (%) (a1 : GO, b1 : AB) et les tracés de contour 2D correspondants (a2 : GO, b2 : AB)

C- Carbone fixe

La teneur en carbone fixe (CF) des hydrochars des deux biomasses est supérieure à celle présente dans la matière brute. La teneur en CF augmente également avec l'augmentation de la température et de la durée de traitement. Des tendances similaires sont rapportées dans la littérature pour les hydrochars issus de la filière oléiculture [8], [10], [20] où leur CF augmente en fonction de la température et la durée de traitement. Cela est dû à l'élimination de MV au cours de l'HTC [21]. De plus, la variation en CF est similaire à celle de la teneur en C (présenté dans la section III.2.3.1.a).

On a pu observer pour les deux biomasses (figure III-10 a1 et b1) que la température a un effet positif sur CF plus influençant que la durée de traitement. Cette dernière présente aussi un effet positif mais arrive à la limite supérieure du domaine où elle devient sans effet.

Plus le taux de CF est élevé plus le pouvoir calorifique est élevé. Ainsi, afin de cibler un taux de CF élevé, il faut opérer à hautes températures (250°C) pour une durée entre 0 et 60 min pour GO mais forcément 60 min pour AB. Cela est également en accord avec les conditions cibles présentées dans la section III.2.3.1.a pour le taux en C.

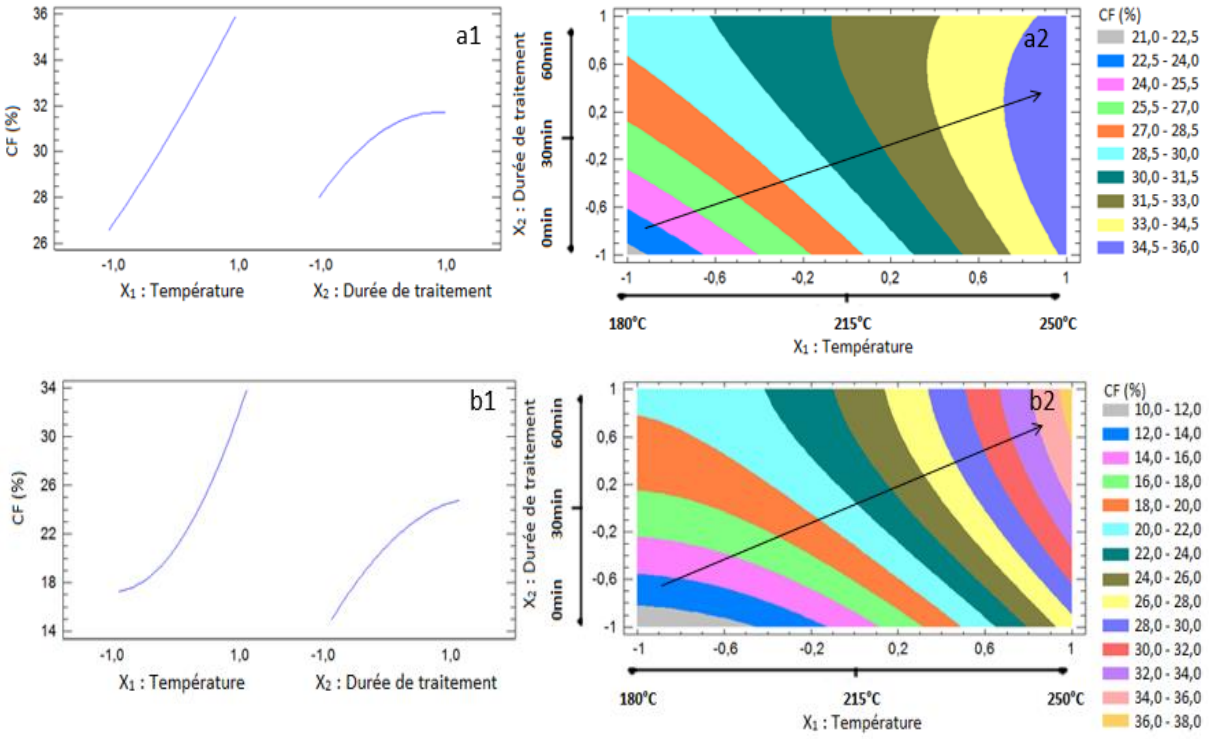


Figure III-10 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur CF (%) (a1 : GO, b1 : AB) et les tracés de contour 2D correspondants (a2 : GO, b2 : AB)

D- Taux de cendres

Dans le cas des GO, le taux de cendres présents dans tous les hydrochars produits est inférieur à celui trouvé dans la forme brute (9 %) (tableau III-3). Cela est dû à la libération de matières inorganiques/minérales dans la phase liquide lors de la décomposition de la biomasse durant l'HTC.

Dans le cas de l'AB, aucune variation globale de la teneur en cendres entre les hydrochars et l'AB brut n'a été observée (0,7- 4,5 % vs à 3,8 %). Ainsi, l'exploitation de ces résultats ne permet pas d'obtenir un modèle mathématique suffisamment descriptif pour exploiter un tracé de contour 2D.

Des résultats semblables ont été trouvés dans la littérature pour la conversion des HTC du bois de peuplier, des résidus d'olives et de la paille de blé [22].

Par ailleurs, le taux de cendres est influencé par la température et la durée de traitement dans le cas des GO (figure III-11 a1). Ils présentent un effet négatif sur le taux de cendres

jusqu'à une température d'environ 200°C et une durée de traitement de 15 min. Au-delà de ces conditions, la température et la durée de traitement présentent un effet positif sur le taux de cendres.

La même tendance de variation de la teneur en cendres a été observée pour le traitement des déchets de fruits par HTC dans les travaux de Pala et al. [23] et Zhang et al [18]. Ce résultat peut être justifié par l'augmentation de la porosité de l'hydrochar à des températures plus élevées. Ce solide poreux absorbe les éléments inorganiques, augmentant ainsi sa teneur en cendres. Par ailleurs, la réduction de la solubilité des matières inorganiques en fonction de la température peut également engendrer l'augmentation du taux de cendres au niveau de l'hydrochar, d'où leur précipitation [18].

Généralement une faible teneur en cendres est ciblée pour une application de solide comme combustible. En effet, les cendres sont des substances inorganiques qui ne brûlent pas, ce qui réduit la capacité de combustion du solide [19]. Ainsi dans le cas des GO, afin que l'hydrochar présente une valeur minimale de cendres (d'environ 1,5 %), il faut opérer à une plage de température de 189 à 215°C et une durée de traitement entre 11 et 33 min (figure III-11 a2).

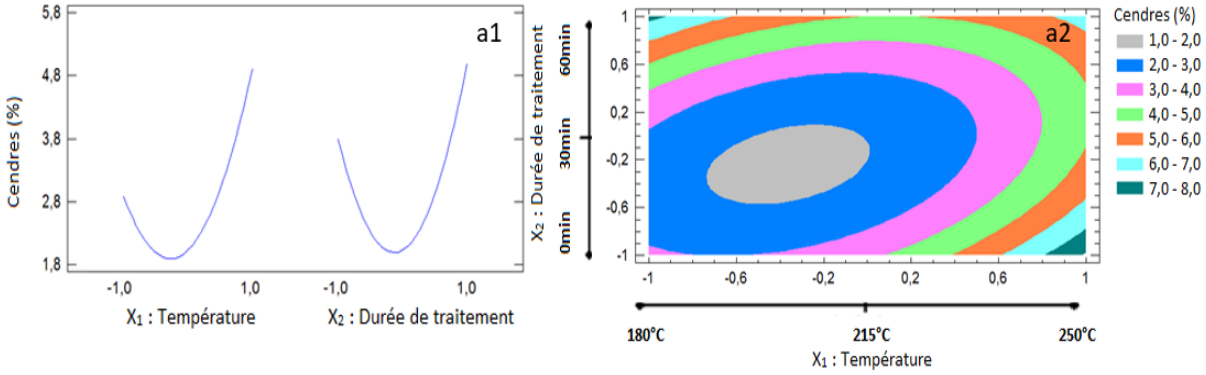


Figure III-11 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur le taux de cendres (%) (a1 : GO) et les tracés de contour 2D correspondants (a2 : GO)

III.2.3.1.c Performance énergétique de l'HTC

Le tableau III-4 suivant montre l'effet de la température et de la durée de traitement sur les propriétés caractérisant l'application des hydrochars comme combustibles, tels que les ratios CF/MV et le rendement massique (RM), le pouvoir calorifique supérieur (PCS), la densification énergétique (DE) et le rendement énergétique (RE).

Ces propriétés ont été calculées à l'aide des équations E.I-6, E.I-7 et E.I-8 présentées dans la section G de I.3.2.2.c du chapitre I.

Le PCS a été déterminé à l'aide d'un protocole expérimental utilisant une bombe calorimétrique Isoperibol (Parr modèle 1261, Parr Instrument Co, USA), conformément à la méthode d'analyse standard décrite dans la norme EN ISO 18125:2017. Ce protocole est décrit dans l'annexe B.1.3. Les valeurs PCS sont exprimées en MJ/kg de matière sèche.

Tableau III-4 Performance du procédé HTC vis-à-vis l'application des hydrochars comme combustibles

	CF/MV		**RM** (%)		**PCS** (MJ/kg)		**DE**		**RE** (%)	
	GO	**AB**	**GO**	**AB**	**GO**	**AB**	**GO**	**AB**	**GO**	**AB**
brut	0,25	0,17	–	–	20,3	16,8	1,0	1,0	–	–
215–30	0,49	0,33	73,8	65,0	23,4	19,9	1,2	1,2	84,9	77,0
180–30	0,39	0,23	83,3	86,0	21,1	18,1	1,0	1,1	86,6	91,0
250–30	0,63	0,57	65,9	45,0	25,6	23,2	1,3	1,4	83,0	62,0
197–0	0,38	0,16	85,9	82,0	22,7	18,5	1,1	1,1	96,2	90,0
232–60	0,55	0,48	67,6	52,0	23,8	22,4	1,2	1,3	79,1	69,0
197–60	0,49	0,29	75,4	70,0	22,4	19,1	1,1	1,1	82,9	80,0
232–0	0,51	0,29	74,4	71,0	23,4	19,1	1,2	1,1	85,6	81,0
215–30	0,47	0,28	73,2	66,0	23,8	20,6	1,2	1,2	85,6	81,0
215–30	0,49	0,28	73,7	66,0	23,5	20,1	1,2	1,2	85,5	79,0
215–30	0,50	n.d.	73,9	n.d.	23,2	n.d.	1,1	n.d.	84,3	n.d.

A- Ratio CF/MV

La variation de CF et MV en fonction de la température de traitement entraîne une augmentation du ratio CF/MV à des températures élevées puisque MV diminue et CF augmente.

Un ratio CF/MV élevé indique une meilleure stabilité de l'hydrochar. Cela engendre une augmentation de la température d'ignition, une meilleure stabilité de flamme et réduit la perte d'énergie durant la combustion [24].

Pour les biomasses brutes, le ratio CF/MV était de 0,25 pour les GO et 0,17 pour l'AB. Il est passé de 0,39 (GO) et 0,23 (AB) à 180°C, à 0,63 (GO) et 0,57 (AB) à 250°C après un traitement par HTC de 30 minutes. Cette tendance est également trouvée dans la littérature. Afolabi et al. [25] ont présenté que CF/MV de l'hydrochar de marc de café augmente de façon significative après HTC de 0,26 (forme brute) à 0,54 (HTC à 220°C – 5h). Wilk et al. [26] ont montré que CF/MV dans le cas des hydrochars d'acacia augmente avec la hausse de la température de 0,27 à 0,60 pour 180 et 220°C pendant 4 h.

B- Rendement massique en hydrochars

Le rendement massique (RM) des hydrochars a diminué avec l'augmentation de la température et de la durée de traitement (tableau III-4).

Ces résultats sont comparables à ceux rapportés pour l'évolution de RM dans les travaux précédents. Volpe et Fiori [8] ont trouvé que RM des hydrochars des grignons d'olives diminue de 84,2 à 63,6 % en augmentant la température de 180 à 250°C pour un traitement de 30 min. Gultekin et al. [20] ont montré de même que RM des hydrochars des grignons d'olives diminue avec des durées de traitement plus longues de 63,10 % (2 h) à 59,9 % (4 h) pour 180°C. RM diminue également avec l'augmentation de la température de 63,10 % (180°C) à 50,08 % (220°C) pendant 2 h de traitement.

L'évolution du rendement massique en fonction de la température et de la durée de traitement peut s'expliquer comme suit. Des longues durées de traitement entraînent une meilleure carbonisation réduisant ainsi RM. En outre, l'augmentation de la température engendre des changements au niveau des propriétés physico-chimiques de l'eau. En particulier sa densité permet une meilleure infiltration dans les pores favorisant ainsi une décomposition plus efficace de la biomasse [27].

Comme le montre la figure (III-12 a1 et b1), pour les deux biomasses, la température et la durée de traitement ont eu un effet négatif sur les valeurs de RM. Cependant la température présente un effet plus important que celui de la durée de traitement. Le contour 2D (figure III-12 a2 et b2) quant à lui, il montre que pour que RM augmente (produire plus d'hydrochars) il faut travailler à des basses températures et une durée de traitement courte.

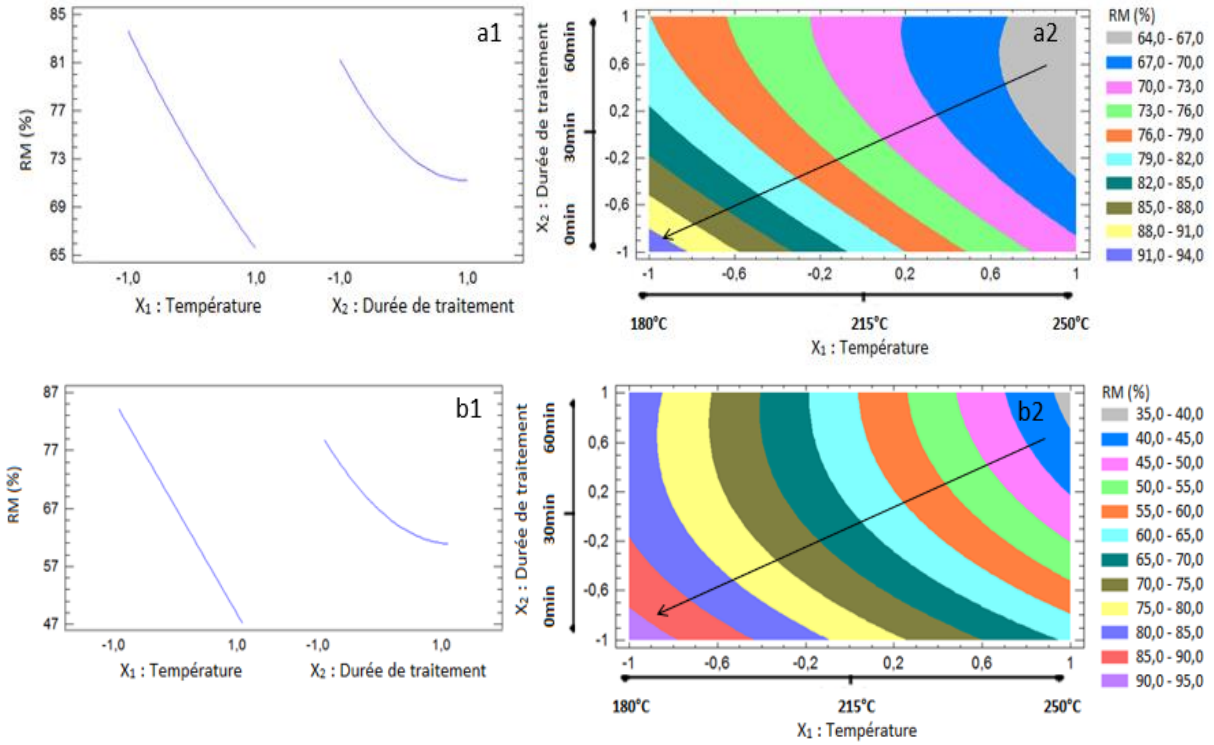


Figure III-12 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur RM (%) (a1 : GO, b1 : AB) et les tracés de contour 2D correspondants (a2 : GO, b2 : AB)

C- Pouvoir calorifique supérieur

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) des hydrochars produits est plus élevé que celui de la matière brute (tableau III-4). Par exemple dans le cas de l'AB, nous augmentons jusqu'à 50 % le PCS par rapport à la biomasse initiale. Ce résultat est en accord avec les travaux de Volpe et Fiori [8], Gultekin et al. [20] et Micali et al. [28]. Par ailleurs, l'augmentation du PCS pendant l'HTC est due à l'augmentation de la teneur en carbone dans les hydrochars [3], comme le montrent les deux tableaux III-2 et III-3.

Pour les deux biomasses, la température semble influencer positivement le PCS. Cependant la durée présente une influence moins significative pour GO que dans le cas de l'AB (figure III-13 a1 et b1). Pour cibler des PCS d'hydrochars élevés, il faut opérer à des

températures élevées (250°C) et des durées de traitement à partir de 15 min pour GO et 60 min pour AB (figure III-13 a2 et b2).

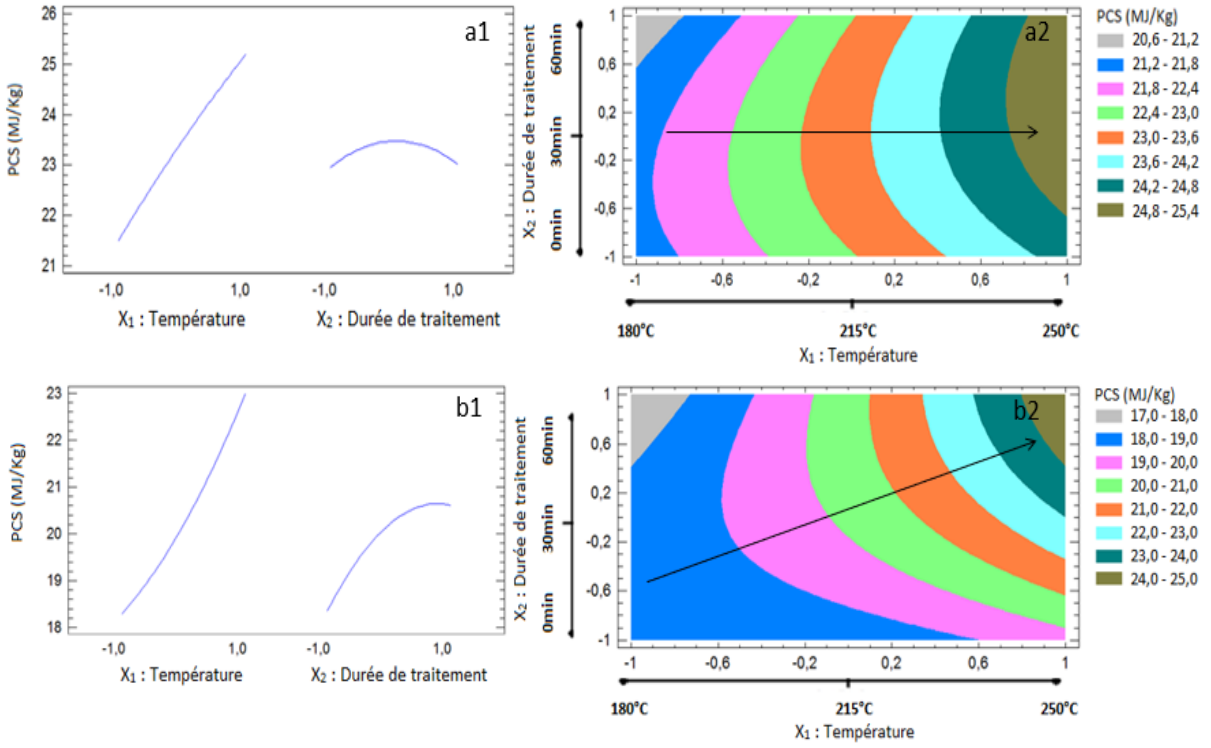


Figure III-13 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur le PCS (MJ/kg) (a1 : GO, b1 : AB) et les tracés de contour 2D correspondants (a2 : GO, b2 : AB)

D- Rapport de densification énergétique

L'effet de la température et de la durée de traitement sur le rapport de densification énergétique (DE) présentent la même tendance observée pour le PCS (section C de III.2.3.1.c), comme le montrent les figures III-14 a1 et b1. En effet, l'équation du DE montre que celui-ci est proportionnel au PCS des hydrochars.

Des résultats comparables sont présents dans les recherches de Sliz et al. [29]. Ils ont travaillé sur l'HTC des mauves de Virgnie. Ils ont trouvé que DE augmente en fonction de la température de 1,11 (180°C) à 1,22 (220°C) pour un traitement de 60 min.

Les figures III-14 a2 et b2 montrent que pour atteindre un DE élevé, il est préférable de travailler à hautes températures (250°C) pour des durées de traitement à partir de 15 min pour GO et 60 min pour AB.

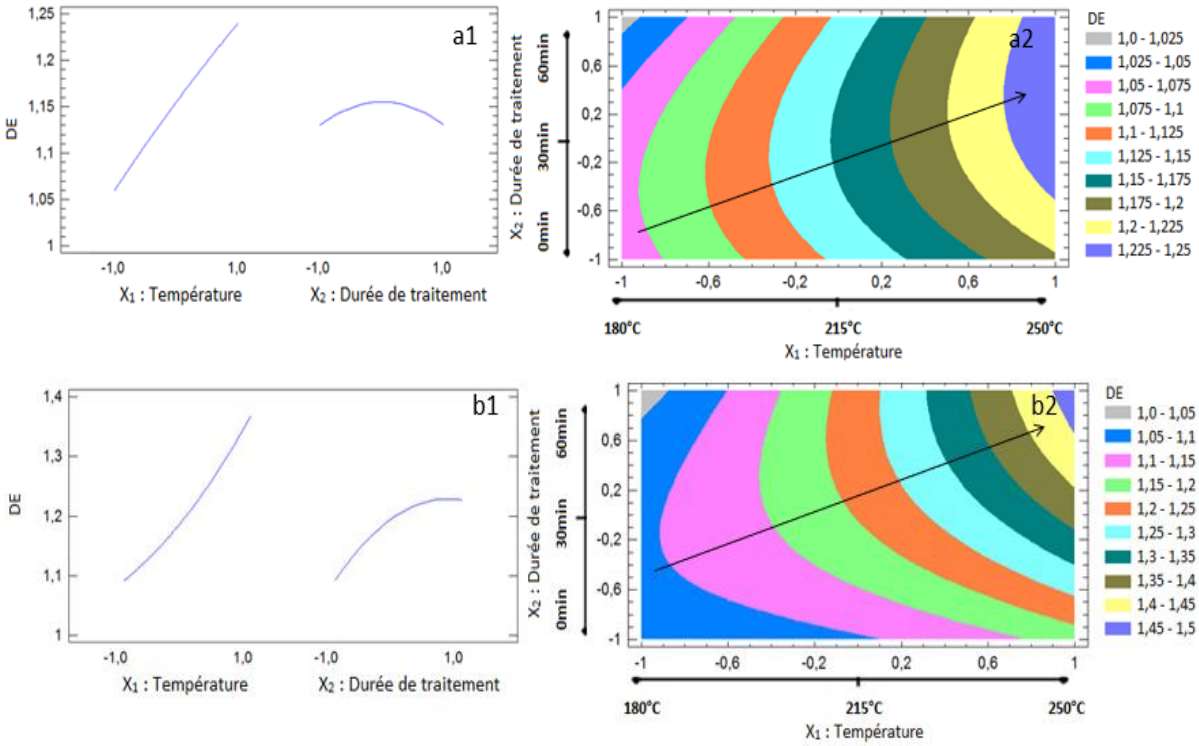


Figure III-14 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur DE (a1 : GO, b1 : AB) et les tracés de contour 2D correspondants (a2 : GO, b2 : AB)

E- Rendement énergétique

Le rendement énergétique (RE) est une conséquence des effets de compromis entre le rendement massique de l'hydrochar (RM) et sa densification énergétique (RE = RM×DE). Dans ce travail, la variation de RE est similaire à celle de RM. En effet, RM a présenté l'influence la plus significative sur les valeurs de RE parce que DE est presque de l'ordre de ~1 dans tous les essais.

Par ailleurs, la température et la durée de traitement ont négativement affecté la réponse de RE comme la montre les figures III-15 a1 et b1. La tendance négative de RE est cohérente avec les travaux de la littérature traitant des matrices comparables aux grignons d'olives [8], [20], [28], où RE diminue en augmentant la température et la durée de traitement. D'ailleurs, pour cibler un RE élevé, il faut travailler à des basses températures et de courtes durées pour les deux biomasses traitées (figure III-15 a2 et b2).

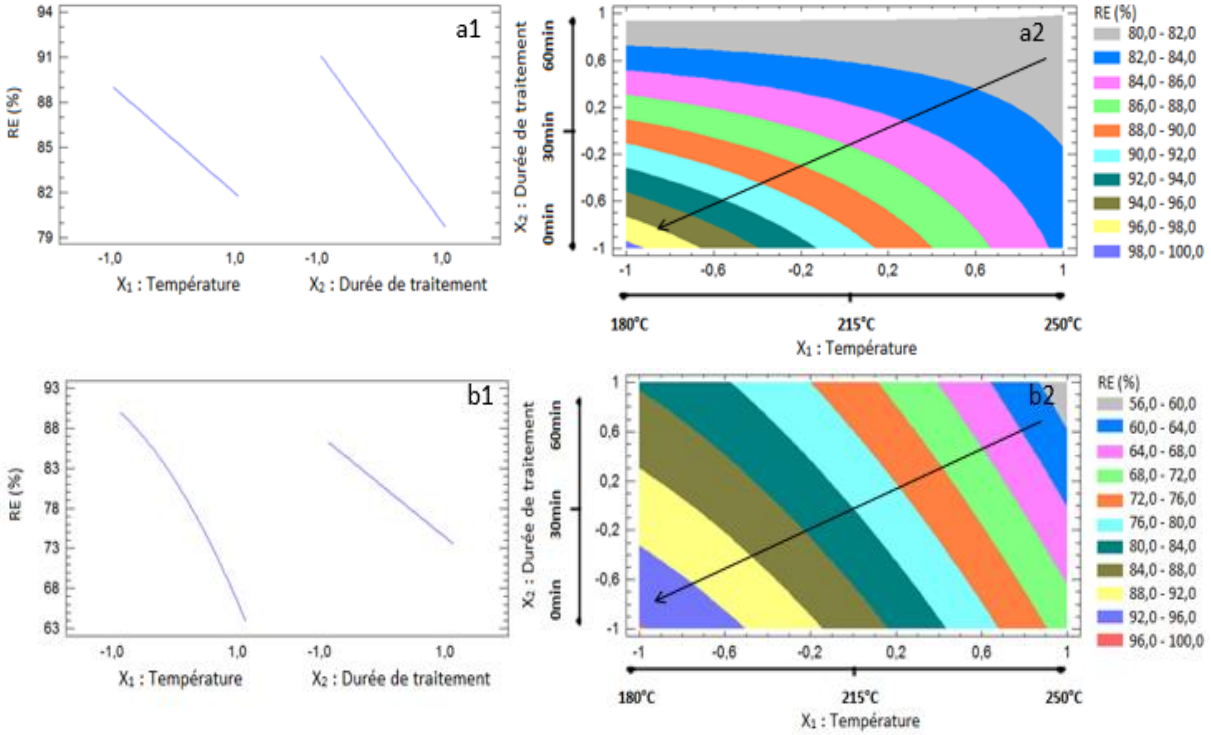


Figure III-15 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur RE (%) (a1 : GO, b1 : AB) et les tracés de contour 2D correspondants (a2 : GO, b2 : AB)

III.2.3.2 Un récapitulatif des conditions optimales en vue de l'application des hydrochars comme combustibles

Les sections précédentes de la partie A de ce chapitre III ont présenté les effets de la température et la durée de traitement sur les caractéristiques des hydrochars et sur la performance énergétique de l'HTC traitant deux biomasses : GO et AB. De même, les conditions cibles vis-à-vis les propriétés recherchées en vue de l'application des hydrochars comme combustibles y ont été présentées.

Dans cette partie (III.2.3.2), le tableau III-5 récapitule l'ensemble des influences de la température et de la durée de traitement sur les différentes propriétés déterminées pour les GO et l'AB, ainsi que la possibilité de modéliser la réponse. De même, les conditions optimales ciblées sont aussi tabulées.

Les signes utilisés dans ce tableau sont notés et expliqués comme suit : + effet positif, - effet négatif, ✓ présence de modèle mathématique, × absence d'effet ou de modèle. La répétition d'un signe rend compte du degré d'influence du paramètre (la température X_1 et la durée de traitement X_2) sur les propriétés étudiées, que ce soit positivement ou négativement.

Tableau III-5 Récapitulatif des effets de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur les différentes propriétés des hydrochars des deux matrices GO et AB

Propriété	**Matrice**	**X_1** (°C)	**X_2** (min)	**Modélisable**	**Conditions cibles**
O (%)	GO	-	-	✓	250°C-30 et 60min
	AB	-	-	✓	250°C-60min
C (%)	GO	+	+ puis -	✓	250°C-30min
	AB	+	+	✓	250°C-60min
TH (%)	GO	--	-	✓	250°C-0min
	AB	-	- puis +	✓	250°C-30min
MV (%)	GO	--	-	✓	250°C-0 ou 60min
	AB	+ puis --	-	✓	250°C-60min
CF (%)	GO	++	+ puis ×	✓	250°C-0 et 60min
	AB	++	+ puis ×	✓	250°C-60min
Cendres (%)	GO	- puis +	- puis +	×	189 à 215°C-11 et 33min
	AB	× pas de variation	× pas de variation	×	×
RM (%)	GO	-	-	✓	180°C-0min
	AB	-	-	✓	180°C-0min
PCS (MJ/kg)	GO	++	+ puis -	✓	250°C-30 et 60min
	AB	++	+	✓	250°C-60min
DE	GO	++	+ puis -	✓	250°C-30 et 60min
	AB	++	+	✓	250°C-60min
RE (%)	GO	-	-	✓	180°C-0min
	AB	-	-	✓	180°C-0min

Après avoir évalué les effets des principales conditions opératoires (la température et la durée de traitement) sur les diverses propriétés des hydrochars relatives à leur potentiel énergétique, il est intéressant d'estimer les performances énergétiques dans le cas de notre étude. Celles-ci sont impactées par la consommation d'énergie ainsi que par les caractéristiques du produit liquide.

La deuxième partie de ce chapitre, vise à établir le bilan énergétique global du procédé HTC prenant en compte différentes voies de valorisation ou de traitement du produit liquide recueilli.

III.3 Partie B : Evaluation énergétique du procédé HTC

Nomenclature

$T_{entrée\ 1}$	Température d'entrée du fluide froid, °C
$T_{sortie\ 1}$	Température de sortie du fluide froid, °C
$T_{entrée\ 2}$	Température d'entrée du fluide chaud, °C
$T_{sortie\ 2}$	Température de sortie du fluide chaud, °C
$T_{ambiante}$	Température ambiante, 20°C
T_{HTC}	Température opératoire de l'HTC, °C
$T_{évaporation}$	Température d'évaporation de l'eau, 100°C à 1 bar
$T_{séchage}$	Température de séchage, 105°C
T_{OVH}	Température de l'OVH, 300°C
OVH	Oxydation en voie humide
m_{eau}	Masse de l'eau, kg
$m_{biomasse\ sèche}$	Masse de biomasse sèche, kg
$m_{réacteur}$	Masse du réacteur, kg
$m_{eau\ évaporée}$	Masse de l'eau évaporée durant le séchage de l'hydrochar, kg
$m_{hydrochar\ sec}$	Masse de l'hydrochar sec, kg
$m_{mélange\ solide+liquide}$	Masse du mélange solide+liquide, kg
$m_{produit}$	Masse de produit issu de l'HTC, kg
$m_{liquide\ HTC}$	Masse du liquide HTC, kg
$m_{liquide\ résiduel\ OVH}$	Masse du liquide résiduel à la sortie du réacteur de l'OVH, kg
Cp_X	Chaleur spécifique, kJ/kg.K
$Puissance_{chauffage}$	Puissance fournie par le four, W
durée de traitement	Durée de traitement, min
ΔH_{vap}	Enthalpie de vaporization de l'eau à 1 bar, 2257 kJ/kg
$PCS_{produit}$	Pouvoir calorifique supérieur, MJ/kg

Equations

$E_{\text{chauffage biomasse}} = m_{\text{eau}} \int_{T_{\text{ambiante}}}^{T_{\text{HTC}}} Cp_{\text{eau}}(T).\,dT + m_{\text{biomasse sèche}} \int_{T_{\text{ambiante}}}^{T_{\text{HTC}}} Cp_{\text{biomasse sèche}}(T)\,.\,dT$	(E.III-2)
$E_{\text{réacteur}} = m_{\text{réacteur}} \int_{T_{\text{ambiante}}}^{T_{\text{HTC}}} Cp_{\text{réacteur}}(T).\,dT$	(E.III-3)
$E_{perte} = \text{Puissance}_{chauffage} \times \text{durée de traitement}$	(E.III-4)
$E_{\text{séchage}} = m_{\text{eau évaporée}} \left[\int_{T_{\text{ambiante}}}^{T_{\text{évaporation}}} Cp_{\text{eau}}(T).\,dT + \Delta H_{\text{vap}}\right] + m_{\text{hydrochar sec}} \int_{T_{\text{ambiante}}}^{T_{\text{séchage}}} Cp_{\text{hydrochar sec}}(T)\,.\,dT$	(E.III-5)
$E_{\text{refroidissement 1}} = m_{\text{mélange (solide+liquide)}} \int_{T_{\text{sortie 2}}}^{T_{\text{entrée 2}}} Cp_{\text{mélange (solide+liquide)}}(T).\,dT$	(E.III-6)
$E_{\text{gagnée par la biomasse humide}} = m_{\text{eau}} \int_{T_{\text{entrée 1}}}^{T_{\text{sortie 1}}} Cp_{\text{eau}}(T).\,dT + m_{\text{biomasse sèche}} \int_{T_{\text{entrée 1}}}^{T_{\text{sortie 1}}} Cp_{\text{biomasse sèche}}(T).\,dT$	(E.III-7)
$E_{\text{produit}} = PCS_{\text{produit}} \times \frac{m_{\text{produit}}}{m_{\text{biomasse sèche}}}$	(E.III-8)
$E_{\text{Evaporation}} = m_{\text{eau}} \times \Delta H_{\text{vap}}$	(E.III-9)
$E_{\text{OVH}} = m_{\text{liquide HTC}} \int_{T_{\text{HTC}}}^{T_{\text{OVH}}} Cp_{\text{liquide HTC}}(T).\,dT$	(E.III-10)
$E_{\text{refroidissement 2}} = m_{\text{liquide résiduel OVH}} \int_{T_{\text{sortie 2}}}^{T_{\text{entrée 2}}} Cp_{\text{eau}}(T).\,dT$	(E.III-11)
$\text{Bilan Energétique} = E_{\text{exploitable}} - E_{\text{consommée}}$	(E.III-12)

III.3.1 Contexte et objectif

Il existe dans la littérature plusieurs études qui évaluent les besoins énergétiques du procédé HTC traitant diverses matières premières. On cite parmi ces études : Missaoui et al. [30] ont étudié la performance énergétique de l'HTC des grignons d'olives. Ils ont montré que le ratio biomasse/eau représente le facteur le plus influençant sur le bilan énergétique. Leur travail a révélé que l'eau ajoutée présente un effet majeur sur l'énergie consommée. Celle-ci a diminué de 18 % lorsque le rapport GO/eau a varié de 1/6 à 1/5. De plus ils ont introduit dans leurs bilans énergétiques des voies de traitement du liquide produit et ont trouvé que le traitement par évaporation a représenté 50 % de l'énergie consommée. Sangaré et al. [31] ont étudié la faisabilité du traitement des noyaux d'avocats par HTC d'un point de vue énergétique et techno-économique, en se basant sur une simulation utilisant le logiciel Aspen. Ils ont également pu définir les conditions opératoires les plus favorables en termes de température (250°C) et le ratio biomasse/eau (1/4). Zhao et al. [32] ont montré que l'HTC peut être appliqué pour la production d'un combustible solide (l'hydrochar) à partir de boues d'épuration humides. Ils ont rapporté qu'environ 47,6 % de l'énergie générée par la combustion des hydrochars peut être récupérée sous forme de chaleur ou d'électricité ; les 52,4 % restants peuvent être utilisés pour l'exécution de l'HTC, la déshydratation mécanique (unité de séparation par filtre presse) et le séchage des hydrochars. De plus, ils ont démontré que la chaleur produite par la combustion des boues d'épuration séchées (non traitées par HTC) ne pouvait pas compenser les besoins énergétiques de leur séchage conventionnel. Une énergie supplémentaire de 5,3 MJ doit être fournie afin de sécher une tonne de boues avec un taux d'humidité de 85,94 %. Finalement, Zhai et al. [33] ont travaillé sur l'HTC des boues d'épuration et des biomasses lignocellulosiques. Ils ont constaté que l'énergie générée par ce procédé peut être recyclée afin de subvenir aux besoins énergétiques des opérations réalisées.

L'originalité qu'on vise à apporter aux études mentionnées ci-dessus est d'évaluer la performance énergétique du procédé HTC à travers différents scénarios tout en visant la valorisation ainsi que des voies de traitements des produits générés. Ces scénarios seront optimisés selon divers régimes opératoires comme le cas de réacteur opérant en conditions adiabatiques, le cas d'état stationnaire et même le cas du système en conditions de démarrage. Cette approche est fondée sur des mesures expérimentales dans le but d'identifier les meilleures conditions opératoires durant l'évaluation énergétique du procédé HTC.

III.3.2 Présentation des scénarios

Cette section vise à évaluer le potentiel énergétique du traitement des GO par HTC, en estimant le bilan énergétique global du procédé, tenant compte des voies de traitement des sous-produits liquides.

Trois scénarios possibles seront évalués :

- Scénario A portant sur la valorisation du sous-produit liquide de l'HTC sans opérations ultérieures de traitement
- Scénario B visant la récupération de l'huile contenu dans le liquide imposant une étape d'évaporation

- Scénario C proposant de rendre compatible le rejet du liquide dans l'environnement en proposant un traitement d'oxydation en voie humide (OVH)

Ces scénarios seront étudiés sous trois régimes opératoires.

- Cas d'un réacteur adiabatique où il n'y a pas d'échange de chaleur avec l'extérieur du système
- Cas de régime stationnaire non adiabatique tenant en compte les pertes thermiques spécifiques à notre réacteur
- Cas de conditions de démarrage à la température ambiante correspondant à l'état le plus réaliste engendrant la consommation d'énergie la plus élevée

Les conditions opératoires (température, durée de traitement et ratio biomasse/eau) présentées et étudiées dans la première partie III.A de ce chapitre sont exploitées dans cette partie.

Dans la section qui suit, chaque scénario va être introduit et décrit. Les énergies consommées et/ou récupérées intervenant dans chaque scénario vont aussi être détaillées afin d'établir un bilan énergétique.

III.3.3 Scénario A

III.3.3.1 Description du scénario A

Le scenario A vise la valorisation du sous-produit liquide du HTC sans opérations ultérieures de traitement.

La figure III-16 ci-dessous schématise le procédé du scénario A.

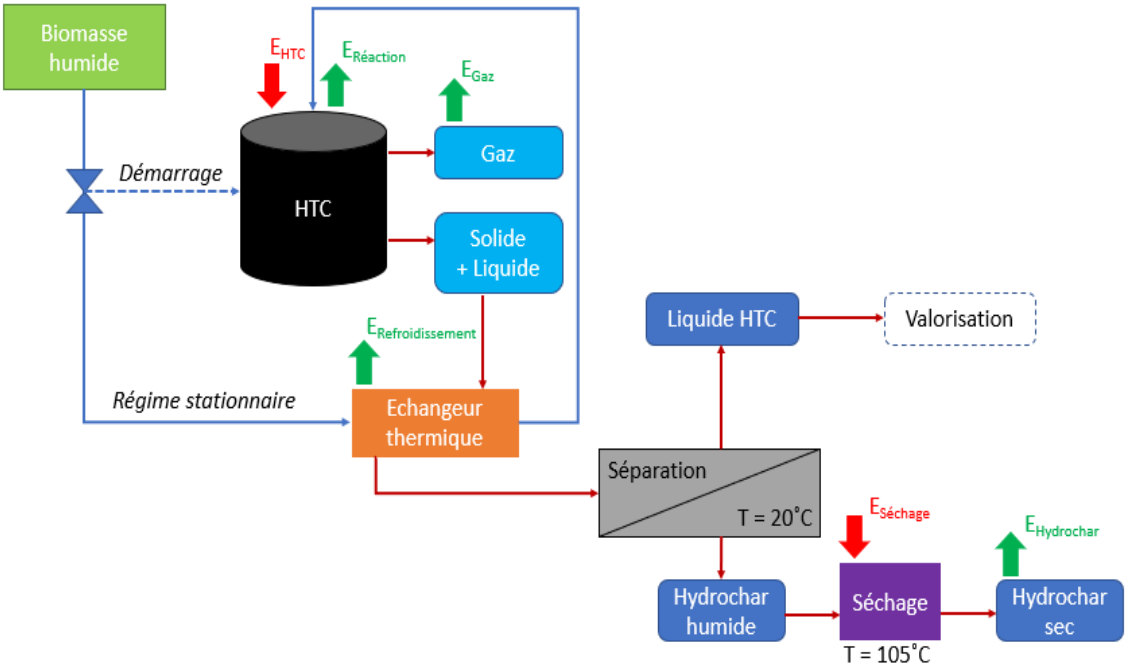


Figure III-16 Scénario A du procédé HTC avec séparation du produit liquide

En effet, le liquide HTC peut contenir plusieurs composés tels que des acides organiques, des aldéhydes, des phénols, des furfurals, des amines aromatiques, etc. [34], [35]. Ainsi, il peut être valorisé dans une variété d'applications en fonction de sa composition. En outre, le liquide HTC peut être utilisé, si les conditions réglementaires sont remplies, comme source de nutriments pour le développement des microalgues, l'irrigation dans les champs agricoles, la fabrication d'engrais, ou la récupération de composés tels que N et P en raison de sa forte concentration nutritionnelle [36].

Par ailleurs, la digestion anaérobie comme voie de production de biogaz est considérée comme une alternative au traitement du liquide HTC [16], [31]. Il existe quelques études dans la littérature qui ont étudié la production de méthane par digestion anaérobie des effluents liquides de l'HTC à partir de déchets agricoles mixtes [37] et de marc d'orange [38], par exemple. Citons, Erses Yay et al., qui ont étudié la digestion anaérobie du produit liquide provenant de l'HTC de grignons d'olives. Ils ont observé qu'après la digestion anaérobie, la demande chimique en oxygène (DCO) du liquide traité avait diminué de 35 % indiquant l'efficacité de cette voie pour le traitement du liquide HTC. [16].

Une autre alternative pour l'utilisation des effluents liquides de l'HTC est de les recycler dans le procédé. En effet, la recirculation du liquide HTC offre plusieurs avantages, étant donné qu'elle minimise l'utilisation d'eau ainsi que les dépenses de traitement du produit liquide, tout en améliorant l'efficacité globale du procédé. D'ailleurs, des études récentes ont montré l'avantage de recirculer l'effluent de l'HTC dans l'amélioration du rendement massique et le PCS de l'hydrochar [39].

Au démarrage du procédé, la biomasse humide est introduite dans le réacteur à température ambiante. Le système est ensuite porté à la température opératoire de l'HTC à l'aide d'un four électrique. Cette température est maintenue pendant une durée de temps spécifique.

Une fois la réaction considérée comme terminée, le produit gazeux ainsi qu'un mélange des deux phases solide et liquide est récupéré. Ce mélange (solide+liquide) est envoyé à un échangeur de chaleur où il refroidit désormais à la température ambiante. L'échangeur thermique est représenté dans la figure III-17.

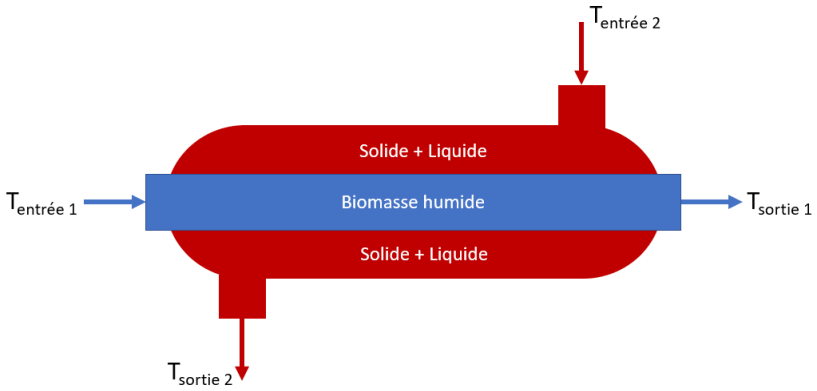


Figure III-17 Schéma représentatif de l'échangeur thermique à contre-courant

L’échangeur de chaleur de la figure III-17 présente une configuration à contre-courant, qui est mise en œuvre pour gagner la chaleur perdue lors du refroidissement du mélange (solide+liquide) récupéré à la fin de l’HTC. Cette chaleur récupérée est transmise à la biomasse humide pour la préchauffer. Cela fait sorte qu’en fonctionnant en régime stationnaire, la biomasse rentre d’abord dans l’échangeur de chaleur, puis elle est redirigée vers le réacteur qui sera à son tour préalablement chauffé.

On considère dans ce qui suit que le mélange (solide+liquide) est le fluide chaud, alors que la biomasse humide représente le fluide froid.

Les températures de sortie et d’entrée de l’échangeur des deux fluides froids et chauds sont représentés ci-dessous :

Pour le fluide froid :

- $T_{entrée\ 1}$: représente la température ambiante (20°C) à laquelle la biomasse humide entre dans l’échangeur.
- $T_{sortie\ 1}$: représente la température maximale que peut atteindre le fluide froid après refroidissement du fluide chaud.

Pour le fluide chaud :

- $T_{entrée\ 2}$: représente la température opératoire de l’HTC (T_{HTC}).
- $T_{sortie\ 2}$: représente une température de référence. Dans le scénario A, elle est égale à 20°C. Il est important de noter que cette supposition représente un cas limite, une situation idéale. Or, dans les conditions normales, $T_{sortie\ 2}$ devrait être supérieure à $T_{entrée\ 1}$.

Une fois refroidi, le mélange (solide+liquide) passe par une opération de séparation prenant lieu à 20°C. L’hydrochar humide récupéré est déshydraté à l’aide d’un four à 105°C jusqu’à ce que sa masse devienne inchangée durant le temps.

La phase liquide à son tour est récupérée et donc rendue accessible pour utilisation et valorisation ultérieure.

En se basant sur la description ci-dessus, le processus de ce scénario peut être divisé en trois étapes :

(i) L’étape de réaction
(ii) L’étape de récupération de la chaleur du mélange (solide+liquide)
(iii) L’étape de séchage de l'hydrochar

Chaque étape est associée à une production et/ou une consommation d'énergie. La figure III-16 présente la consommation d'énergie en rouge et la production d'énergie en vert.

III.3.3.2 Les quantités d'énergie mentionnées ci-dessus sont expliquées dans la section suivante. Le tableau B-1 de l'annexe B.2.5 contient les valeurs des masses, des fractions massiques et des PCS des produits, utilisées pour calculer toutes les

énergies du bilan énergétique présenté dans la partie suivante. Consommation d'énergie – Scénario A

Les flèches rouges représentent sur le schéma du procédé de la figure III-16 les énergies consommées : E_{HTC} et $E_{séchage}$. Elles figurent dans les étapes (i) et (iii). Ces énergies sont décrites dans le paragraphe suivant.

III.3.3.2.a Etape de réaction (i)

L'énergie consommée durant l'étape de réaction (i) est représentée par E_{HTC} qui est la somme de :

1) L'énergie nécessaire pour chauffer la biomasse humide de la température ambiante (20°C) à la température opérationnelle de l'HTC (T_{HTC}). Cette énergie est représentée par $E_{chauffage\ biomasse}$ qui est calculée par l'équation E.III-2 , où :

- La masse m_{eau} (kg) représente la somme de la quantité de l'eau présente dans la biomasse (teneur d'humidité mesurée) ainsi que la quantité d'eau ajoutée.
- La Cp moyenne de l'eau Cp_{eau} (kJ/kg.K) est estimée selon la base de données multiphysique COMSOL [40] à l'aide d'une régression polynomiale de degré 4, comme suit :
$$Cp = 12010{,}1471 - 80{,}4072879T + 0{,}309866854T^2 - (5{,}38186884 \times 10^{-4})T^3 + (3{,}62536437 \times 10^{-7})T^4$$
- La Cp de la biomasse sèche $Cp_{biomasse\ sèche}$ (kJ/kg.K) est mesurée à l'aide d'un calorimètre Dewar selon le protocole décrit dans les travaux de Blackman et Black [41]. La Cp est égale à 1,1 kJ/kg.K pour les GO secs.

2) L'énergie nécessaire pour chauffer le réacteur de la température ambiante à T_{HTC}. Elle est représentée par $E_{réacteur}$ (équation E.III-3), où :

- La masse du réacteur vide ($m_{réacteur}$) est égale à 3,136 kg.
- La Cp du réacteur ($Cp_{réacteur}$) est égale à 0,45 kJ/kg.K. Cette valeur pour le réacteur autoclave a été déterminée en fonction de la composition élémentaire du réacteur : il est construit en acier inoxydable 316Ti/1.4571.

3) La puissance électrique attribuée pour maintenir T_{HTC} pendant une période déterminée est considérée comme perdue par le système. Elle est représentée par E_{perte} dans l'équation E.III-4, où :

- $Puissance_{chauffage}$ (W) est définie comme la puissance nécessaire pour maintenir la température opérationnelle requise.

La perte d'énergie (E_{perte}) est spécifique à la configuration du réacteur utilisé durant cette étude. Pour le réacteur utilisé, l'énergie est majoritairement perdue par le haut du réacteur.

De l'énergie est également perdue lors du chauffage du système pour atteindre la température de consigne, mais cette perte d'énergie n'a pas été prise en compte dans ce calcul du bilan énergétique.

En revanche, en régime stationnaire, $E_{réacteur}$ tend vers zéro parce que le réacteur est considéré comme déjà chauffé à T_{HTC}. Tandis que dans les conditions adiabatiques, E_{perte} est égal à zéro. Ces hypothèses sont valables pour les trois scénarios A, B et C.

III.3.3.2.b Etape de séchage de l'hydrochar (iii)

Après l'étape de filtration sous vide, l'hydrochar humide est récupéré. Il est introduit dans un four à 105°C pour le séchage (phase de séchage de l'hydrochar (iii)). L'énergie consommée au cours de cette étape ($E_{séchage}$) représente uniquement l'énergie requise pour le séchage de l'hydrochar. La consommation d'énergie pour la séparation par filtration n'a pas été considérée. $E_{séchage}$ est calculée par l'équation E.III-5, où :

- La masse $m_{eau\ évaporée}$ (kg) représente la quantité d'eau à évaporer présente dans l'hydrochar humide. Elle est calculée grâce à un bilan de matière.
- La Cp de l'hydrochar sec $Cp_{hydrochar\ sec}$ (kJ/kg.K) a été aussi mesurée par un calorimètre Dewar par la méthode de Blackman et Black [41]. Elle est égale à 1,1 kJ/kg.K pour les hydrochars des GO.

La consommation globale d'énergie ($E_{consommée\text{-}A}$) dans le scénario A est représentée ainsi par la somme suivante :

$$E_{consommée-A} = E_{chauffage\ biomasse} + E_{réacteur} + E_{perte} + E_{séchage}$$

III.3.3.3 Energie exploitable – Scénario A

Des quantités d'énergies peuvent être récupérées durant le procédé. Elles sont considérées comme exploitables.

Comme présenté par des flèches vertes sur le schéma du scénario A dans la figure III-16, les énergies exploitables sont : $E_{réaction}$, $E_{refroidissement}$, E_{gaz} et $E_{hydrochar}$. Elles figurent dans les étapes (i), (ii) et (iii) du procédé. Ces énergies sont détaillées et expliquées dans la suite de ce paragraphe.

III.3.3.3.a Etape de réaction (i)

L'HTC peut être considérée comme un procédé exothermique. La chaleur produite ainsi pendant la réaction peut être récupérée.

Durant ce travail une méthodologie spécifique est envisagée pour calculer l'énergie de la réaction $E_{réaction}$, pendant la phase de réaction (i) pour les deux biomasses. Elle est présentée dans la partie suivante.

A- Méthodologie d'estimation de $E_{réaction}$

1) Procédure expérimentale

L'annexe B.2.3 comprend le protocole expérimental de cette méthodologie qui se base sur la comparaison de deux systèmes :

- Système 1 : cas du mélange eau + biomasse.
- Système 2 : cas de l'eau seulement.

Comme déjà mentionné, l'HTC a lieu dans la région sous-critique de l'eau, sur une plage de températures allant de 180°C (limite inférieure) à 250°C (limite supérieure). Puisque ces deux températures sont considérées comme des valeurs extrêmes, elles sont choisies pour être les températures opérationnelles lors de l'estimation de l'énergie moyenne de la réaction.

Donc les deux systèmes 1 et 2 sont étudiés pour les deux valeurs de températures, suivant la procédure suivante :

- Les deux systèmes sont comparés pour estimer $E_{réaction}$ à 180°C et à 250°C.
- Une fois les deux valeurs de $E_{réaction}$ déterminées, leur valeur moyenne est calculée.

Dans le paragraphe qui suit, la procédure d'estimation de $E_{réaction}$ dans le cas des grignons d'olives est présentée à titre d'exemple.

Pour avoir un ratio biomasse/eau de 1/3, ~60 g de GO brut et ~180 g d'eau distillée (système 1) sont introduits dans le réacteur autoclave agité (300 mL, 550 rpm, Top Industrie France).

Pendant ce travail le réacteur est équipé d'un isolant (comme le montre la figure III-18) pour limiter le transfert de chaleur avec l'extérieur.

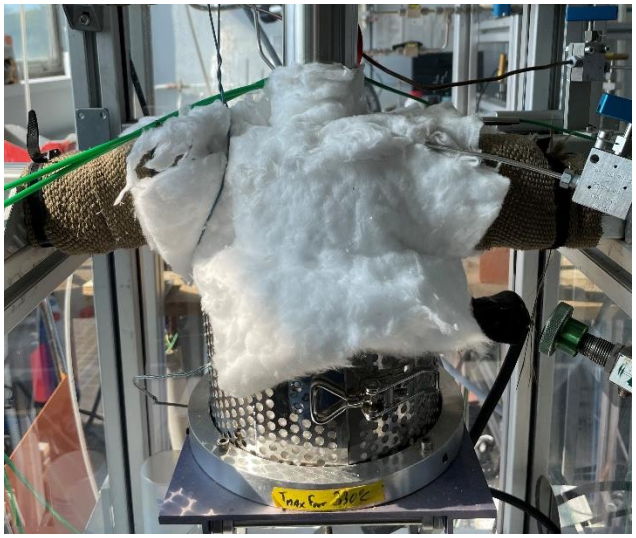


Figure III-18 Réacteur agité équipé d'isolation

Le réacteur et son contenu sont chauffés à l'aide du four électrique qui a été programmé pour donner une puissance spécifique, selon l'étalonnage présenté dans l'annexe B.2.1. À la suite du chauffage, la température du système a augmenté au fur et à mesure jusqu'à atteindre une valeur maximale T_{max}. Après cela, le système a évolué vers un état d'équilibre thermique. Ainsi comme illustré dans la figure III-19 pour le système 1, cette température était aux alentours de 180°C et de 250°C pour les deux expériences réalisées. Elle a ensuite diminué jusqu'à stabilisation, montrant la fin de la réaction.

La même procédure est appliquée pour le système 2 dans le cas de l'eau distillée seule (~200 g).

2) Estimation de $E_{réaction}$

T_{max} ainsi que la durée qu'a mis le système pour l'atteindre, sont primordiales pour l'estimation de $E_{réaction}$.

Les profils de température par rapport au temps pour les deux systèmes étudiés sont présentés dans la figure III-19.

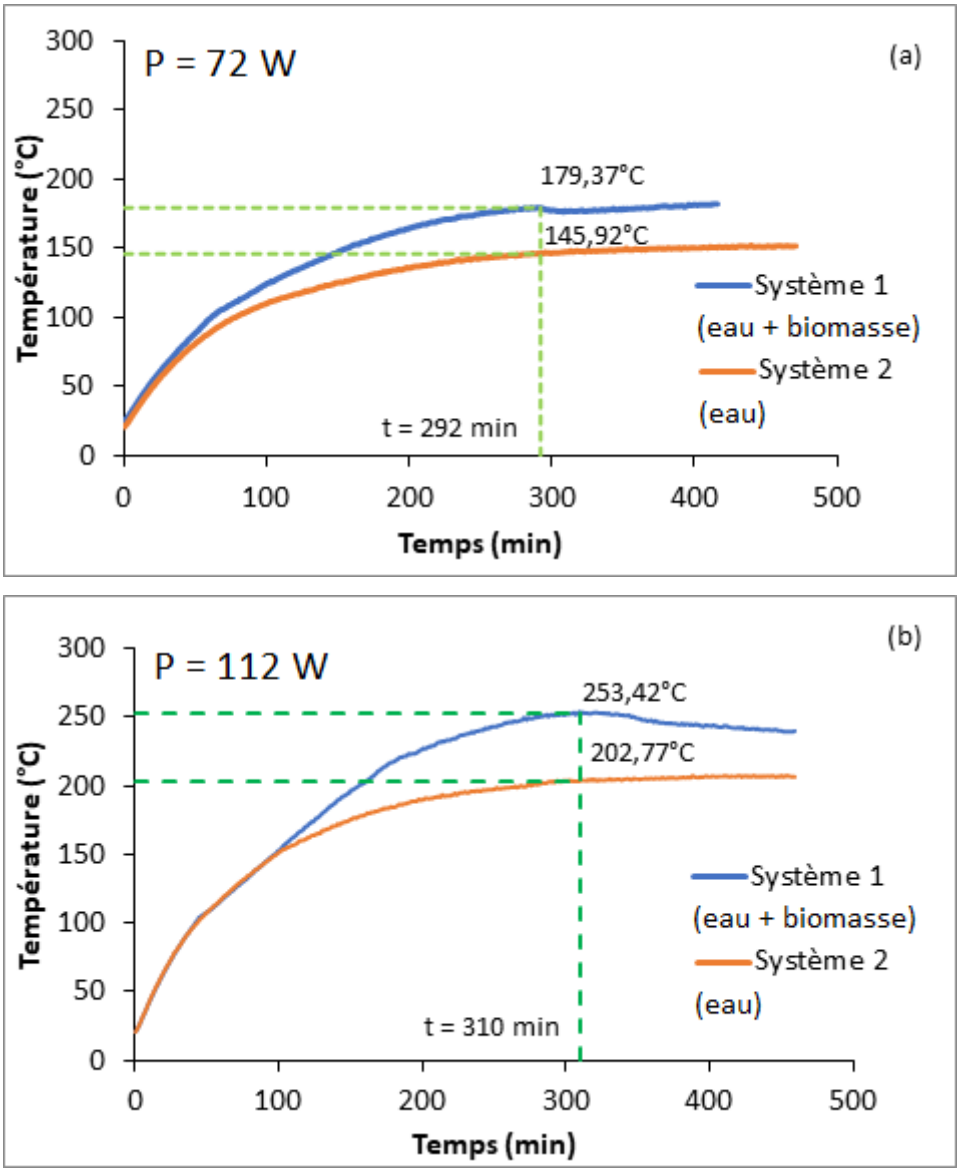


Figure III-19 Profil de température atteinte par le système en fonction du temps pour les deux systèmes 1 et 2 (a) limite inférieure de 180°C, (b) limite supérieure de 250°C

A partir la figure III-19, les valeurs de T_{max} et de la durée de chauffage sont reportées dans le tableau III-6, avec les masses de GO et d'eau correspondantes à chaque système.

Tableau III-6 Valeurs de masses de GO et d'eau, de T_{max} atteintes par les systèmes 1 et 2 et des durées de chauffage mises pour atteindre ces températures

	Système	**Limite 180°C**	**Limite 250°C**
$\mathbf{m_{biomasse}}$ (g)	1	55,58	55,60
	2	0,00	0,00
$\mathbf{m_{eau}}$ (g)	1	184,64	185,10
	2	200,28	200,06
$\mathbf{T_{max}}$ (°C)	1	179,37	253,42
	2	145,92	202,77
Durée de chauffage (min)	1	292	310
	2	292	310

Pour rappel, la masse du réacteur, son Cp, le Cp de la biomasse ainsi que le calcul de la moyenne de la Cp de l'eau sont présentés dans l'annexe B.2.3.

Les valeurs du tableau III-6 sont utilisées pour estimer $E_{chauffage\ biomasse}$ et $E_{réacteur}$ (en utilisant les équations E.III-2 et E.III-3). Tandis que l'énergie apportée par le four pour chauffer le système ($E_{chauffage}$) est calculée comme suit :

$$E_{chauffage} = Puissance_{électrique} \times Durée_{chauffage}$$

Les puissances électriques pour les deux limites de travail inférieure (180°C) et supérieur (250°C) sont de l'ordre de 72 et 112 W, respectivement.

Ensuite, la chaleur perdue par le système est déterminée comme suit :

$$Chaleur\ perdue = E_{chauffage} - (E_{chauffage\ biomasse} + E_{réacteur} + E_{réaction})$$

Où $E_{reaction} = 0$ pour le système 2.

Ainsi $E_{réaction}$ est la différence entre les chaleurs perdues dans les deux systèmes (1 vs 2). Elle est calculée comme suit :

$$E_{réaction} = Chaleur_{perdue-2} - Chaleur_{perdue-1}$$

Ces calculs sont effectués pour les deux systèmes 1 et 2. Les valeurs des énergies estimées sont tabulées dans le tableau III-7.

Tableau III-7 Valeurs des énergies estimées dans le but de déterminer $E_{réaction}$

	Système	**Limite 180°C**	**Limite 250°C**
$\mathbf{E_{chauffage\ biomasse}}$ (kJ)	1	136,20	210,22
	2	107,08	159,04
$\mathbf{E_{réacteur}}$ (kJ)	1	224,82	329,28
	2	177,63	257,83
$\mathbf{E_{chauffage}}$ (kJ)	1	1261,44	2083,20
	2	1261,44	2083,20
Chaleur perdue (kJ)	1	900,42	1543,70
	2	976,73	1666,33
$\mathbf{E_{réaction}}$ (kJ)		76,31	122,63

$E_{réaction}$ est rapportée en MJ pour 1 kg de biomasse sèche.

Les valeurs de $E_{réaction}$ pour les deux limites de travail sont alors 1,37 et 2,21 MJ/$kg_{GO\ brut\ sec}$.

Par conséquent, la valeur moyenne d'$E_{réaction}$ égale à 1,79 MJ/$kg_{GO\ brut\ sec}$ a été utilisée dans les calculs du bilan énergétique pour tous les scénarios de cette étude.

III.3.3.3.b Etape de récupération de la chaleur du mélange (solide+liquide) (ii)

Au cours de cette étape, de l'énergie est récupérée par le refroidissement du mélange (solide+liquide) de T_{HTC} à $T_{sortie\ 2}$ (20°C) à l'aide de l'échangeur thermique. Elle est représentée par $E_{refroidissement\ 1}$ et elle est calculée par l'équation E.III-6.
Dans cette équation, la Cp du mélange (solide+liquide) est calculée comme suit :

$$Cp_{mélange\ (solide+liquide)} = \sum Cp_i \times x_i = Cp_{hydrochar} \times x_{hydrochar} + Cp_{liquide} \times x_{liquide}$$

Où, x représente la fraction massique de chaque constituant du mélange. Les fractions massiques correspondantes sont rapportées dans le tableau B-1 de l'annexe B.2.5.

La quantité d'énergie récupérée par cette étape de refroidissement est gagnée par la biomasse humide ($E_{gagnée\ par\ la\ biomasse\ humide}$), selon l'égalité suivante.

$$E_{refroidissement\ 1\ (perdue\ par\ le\ mélange\ solide+liquide)} = E_{gagnée\ par\ la\ biomasse\ humide}$$

$E_{gagnée\ par\ la\ biomasse\ humide}$ est calculée suivant l'équation E.III-7.

III.3.3.3.c Energie exploitable issue des produits de l'HTC

L'énergie exploitable issue des produits de l'HTC ($E_{produit}$) est calculée par l'équation E.III-8 en fonction de leurs PCS correspondants. Seuls le gaz et l'hydrochar sont considérés dans ce scénario.

Ainsi, la récupération d'énergie dans le scénario A ($E_{exploitable\text{-}A}$) est présentée par la somme suivante :

$$E_{exploitable-A} = E_{réaction} + E_{refroidissement\ 1} + E_{gaz} + E_{hydrochar}$$

III.3.3.4 Bilan énergétique et discussion sur le scénario A

Les énergies consommées et exploitables calculées lors du scénario A sont présentées dans le tableau III-8 pour l'étude du cas en conditions de démarrage.

Tous les calculs d'énergie sont déterminés en MJ et effectués sur la base de 1 kg de biomasse brute sèche.

Pour rappel, dans le scénario A, la consommation d'énergie correspond à la somme de $E_{chauffage\ biomasse}$, $E_{réacteur}$, E_{perte} et $E_{séchage}$.

Les résultats présentés dans le tableau III-8 montrent une augmentation logique de $E_{chauffage\ biomasse}$ et de $E_{réacteur}$ en fonction de la température opérationnelle de l'HTC. Par exemple, en travaillant à 232°C, on obtient une augmentation globale de ces deux valeurs d'énergie de 34 % par rapport à 180°C. Cette augmentation en énergie consommée est d'ailleurs reflétée dans le bilan énergétique du procédé en conditions de démarrage qui diminue en passant de 180°C à 232°C (tableau III-8).

Dans le cas de E_{perte}, elle a montré dans certains essais une valeur énergétique élevée représentant jusqu'à 48 % de l'énergie consommée globale. En effet opérer à des températures élevées nécessite une puissance de chauffage élevée. De plus, une durée de traitement élevée

consomme également plus d'énergie pour maintenir le système à la température opérationnelle ciblée.

$E_{séchage}$ diminue globalement avec l'augmentation de la température du procédé. Son évolution en fonction de la température peut être expliquée comme suit. On connait que $E_{séchage}$ est proportionnelle à la masse de l'hydrochar séché, et la masse d'eau à évaporer (présente dans l'hydrochar humide). Ces deux quantités diminuent à des températures plus élevées. Ainsi, moins d'énergie est requis pour sécher l'hydrochar humide produit. En effet la teneur en eau dans les hydrochars diminue à mesure que la température opérationnelle augmente engendrant ainsi une hydrophobie au sein des hydrochars comme décrit dans la section A de III.2.3.1.b.

Tableau III-8 Résultats des énergies consommées et exploitables lors du scénario A

	Consommation					Récupération				
	$E_{chauffage\ biomasse}$	$E_{réacteur}$	E_{perte}	$E_{séchage}$	$E_{consommée}$	$E_{réaction}$	$E_{refroidissement\ 1}$	$E_{hydrochar}$	E_{gaz}	$E_{exploitable}$
Essais	MJ/kg$_{GO\ brut\ sec}$									
215–30	3,07	4,97	4,81	2,64	15,48	1,79	2,97	17,27	0,01	22,05
180–30	2,48	4,07	3,72	3,44	13,71	1,37	2,42	17,57	0,00	21,36
250–30	3,72	5,85	5,89	2,43	17,89	2,21	3,70	16,87	0,02	22,81
197–0	2,75	4,50	0,00	3,95	11,21	1,79	2,62	19,49	0,00	23,91
232–60	3,38	5,40	10,66	2,75	22,19	1,79	3,41	16,09	0,02	21,31
197–60	2,75	4,51	8,50	2,61	18,37	1,79	2,73	16,90	0,01	21,43
232–0	3,37	5,40	0,00	2,89	11,66	1,79	3,31	17,42	0,01	22,53
215–30	3,06	4,96	4,80	2,63	15,45	1,79	3,01	17,43	0,02	22,25
215–30	3,09	4,96	4,81	2,68	15,54	1,79	2,99	17,32	0,02	22,11
215–30	3,07	4,97	4,81	2,73	15,58	1,79	3,01	17,15	0,01	21,97

$E_{séchage}$ présente des valeurs relativement faibles. Ce résultat est conforme aux valeurs d'énergie de séchage obtenues par Zhao et al. pour les hydrochars produits par le HTC des boues d'épuration [32]. Cependant, ce n'est pas le cas pour l'expérience à 197°C et 0 min, où $E_{séchage}$ présente une valeur maximale de 3,95 MJ/$kg_{GO\ brut\ sec}$. Cela peut en résulter de la teneur élevée en eau présente dans l'hydrochar humide récupéré après filtration. Ce résultat indique que l'étape de filtration sous vide n'est pas très performante. La littérature propose en effet des types innovants de procédés de filtration pour séparer efficacement l'hydrochar produit de la phase liquide. Par exemple, Gao et al. [42] ont étudié un système de compression mécanique in situ pour le séchage de l'hydrochar des boues d'épuration. Ils ont comparé cinq modes de séparation ; l'une de ces méthodes était de laisser l'hydrochar refroidir, après avoir récupéré le liquide HTC, par filtration (à pression atmosphérique). Cette méthode est semblable au système de filtration utilisé dans le scénario A. Cependant, leur étude a montré que la filtration sous pression dans des conditions chaudes était plus efficace, ce qui a entraîné une diminution du TH (réduction de TH de l'ordre 27,7 à 59,6 %). D'ailleurs, la consommation d'énergie pour le pressage mécanique est considérée comme négligeable par rapport au chauffage du réacteur ou au séchage thermique de l'hydrochar, comme proposé dans les travaux de Zhao et al. [32].

Les **énergies** $E_{réaction}$, $E_{refroidissement\ 1}$, E_{gaz} et $E_{hydrochar}$ sont déterminées pour le scénario A et présentées dans le tableau III-8.

D'abord, les valeurs de $E_{réaction}$ mesurées expérimentalement (cf. section III.3.3.3.a) sont dans le même ordre de grandeur que celui de Pecchi et al. [43].

En ce qui concerne $E_{refroidissement\ 1,}$ on remarque dans le tableau III-8 qu'elle augmente avec la température de l'HTC. Elle croît de 2,42 MJ/$kg_{GO\ brut\ sec}$ dans le cas de 180°C à 3,70 MJ/$kg_{GO\ brut\ sec}$ à 250°C, pendant 30 minutes. En effet, cette énergie est proportionnelle à la température du mélange (solide+liquide) $T_{entrée\ 2}$ à l'entrée de l'échangeur de chaleur. Ainsi plus $T_{entrée\ 2}$ est élevée, plus de chaleur est récupérée.

Quant à l'énergie exploitable des produits HTC, elle est directement liée à leur RM et PCS. Étant observé que le RM des hydrochars diminue avec l'augmentation de la température et de la durée du traitement, $E_{hydrochar}$ a diminué, comme le montre le tableau III-8. Pour une durée de 30 min, 17,57 MJ/$kg_{GO\ brut\ sec}$ est récupéré des hydrochars produits à 180°C par rapport à 16,87 MJ/$kg_{GO\ brut\ sec}$ à 250°C.

D'ailleurs, $E_{hydrochar}$ présente sa valeur la plus élevée (19,49 MJ/$kg_{GO\ brut\ sec}$) à 197°C et 0 min. Cela est dû au rendement élevé en hydrochar de l'ordre de 85,9 % obtenu pour cette condition opératoire.

Étant donné que le CO_2 représente plus de 95 % du gaz produit [1], [44], la quantité d'énergie récupérée E_{gaz} présente un ordre de grandeur de 0,01 MJ/$kg_{GO\ brut\ sec}$, tel qu'indiqué dans le tableau III-8. Comme le CO_2 n'est pas valorisable énergétiquement, des voies alternatives de valorisation peuvent être envisagées. Par exemple, le CO_2 généré pendant l'HTC a le potentiel d'être redirigé pour servir comme agent oxydant lors du couplage HTC-gazéification.

Les calculs du **bilan énergétique global pour le scénario A** ont été effectués selon l'équation E.III-12 sous trois régimes opératoires différents, comme présenté dans le tableau III-9 suivant.

Tableau III-9 Bilan énergétique du scénario A sous trois régimes opératoires

	Bilan énergétique		
	Adiabatique	**Stationnaire**	**Démarrage**
Essais	$MJ/kg_{GO\ brut\ sec}$		
215–30	16,34	11,53	6,56
180–30	15,45	11,72	7,65
250–30	16,66	10,77	4,92
197–0	17,20	17,20	12,70
232–60	15,18	4,52	-0,88
197–60	16,06	7,57	3,06
232–0	16,26	16,26	10,86
215–30	16,56	11,76	6,79
215–30	16,34	11,54	6,57
215–30	16,17	11,36	6,39

Dans le cas idéal où le réacteur est considéré comme adiabatique, négligeant alors E_{perte} (le réacteur n'échange pas de chaleur avec son environnement), le bilan énergétique pour tous les essais présente des valeurs positives élevées (tableau III-9). Cela indique qu'une partie de l'énergie récupérée peut être utilisée pour répondre aux besoins énergétiques du système. La valeur la plus élevée du bilan est trouvée dans le cas de 197°C-0 min (17,20 $MJ/kg_{GO\ brut\ sec}$). Toutefois, la valeur du bilan la plus faible est de 15,18 $MJ/kg_{GO\ brut\ sec}$ pour l'essai à 232°C-60 min. Pour rappel le PCS de GO brut est de 20,3 MJ/kg.

Lors du régime stationnaire, le réacteur est considéré, comme déjà, à la température de travail, réduisant ainsi la consommation d'énergie. De ce fait les valeurs du bilan sont plus faibles par rapport à l'état précédent (réacteur adiabatique). Toutefois, les pertes d'énergie sont prises en compte dans ce cas. La valeur du bilan la plus élevée est trouvée pour l'essai de 197°C-0 min, où moins de consommation d'énergie (puisque E_{perte} = 0) et plus de récupération d'énergie ont été observées. Et la valeur la plus faible du bilan énergétique est trouvée pour l'expérience 232°C-60 min. Cela est principalement dû à la valeur élevée de E_{perte} (10,66 $MJ/kg_{GO\ brut\ sec}$).

Enfin, le cas qui porte sur les conditions de démarrage du procédé est aussi étudié. Pendant ce régime, le bilan énergétique calculé pour toutes les analyses est positif sauf pour 232°C-60 min. La valeur négative rapportée est principalement due à la valeur élevée de E_{perte}.

Durant ce travail, le bilan énergétique dans le cas des conditions de démarrage est modélisé mathématiquement selon Doehlert. Ce régime est choisi puisqu'il correspond au cas le plus réaliste.

Ce modèle en fonction de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) est présenté par l'expression suivante, ayant un coefficient de régression R^2 de 98,63 %, un $R^2_{ajusté}$ de 97,94 % (c'est une mesure corrigée de l'exactitude de modèles linéaires, il identifie le pourcentage de variance du champ cible) et une erreur type d'estimation de 0,54 $MJ/kg_{GO\ brut\ sec}$.

$$\text{Bilan énergétique}_{(\text{Scénario A})} = 6{,}46 - 1{,}87X_1 - 6{,}17X_2 - 1{,}21X_1X_2$$

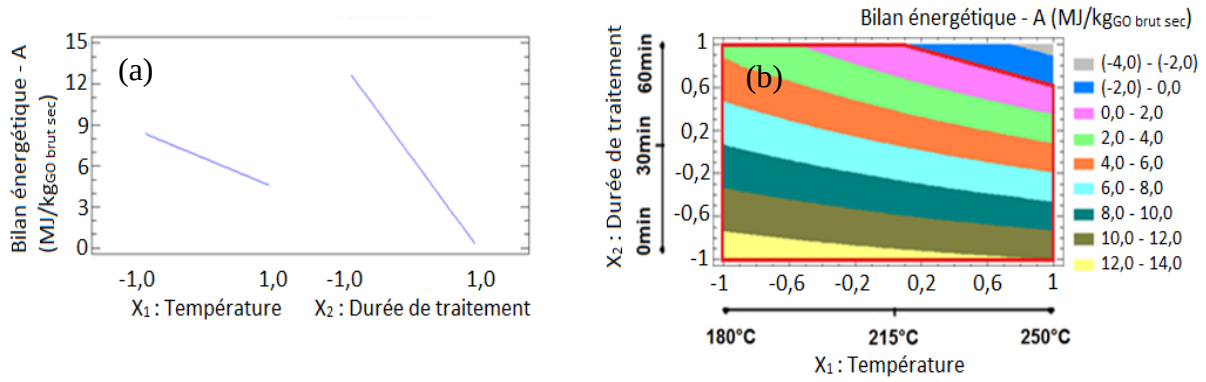


Figure III-20 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur le bilan énergétique lors du démarrage du scénario A

Comme le montre la figure III-20, la température et la durée de traitement présentent un effet négatif sur le bilan énergétique lors du démarrage dans le scénario A. Cependant, la durée de traitement présente un effet plus important sur le bilan que la température. Ceci est dû à E_{perte} qui exerce une influence plus significative sur la consommation d'énergie du procédé que $E_{chauffage\ biomasse}$ et de $E_{réacteur}$.

Dans le cas du réacteur HTC utilisé dans cette partie, le procédé doit opérer dans la zone délimitée en rouge (figure III-20), afin d'obtenir des valeurs positives du bilan énergétique. Par ailleurs, il indique que plus les conditions opératoires tendent vers les zones inférieures gauches, plus le bilan énergétique global positif et élevé.

III.3.4 Scénario B

III.3.4.1 Description du scénario B

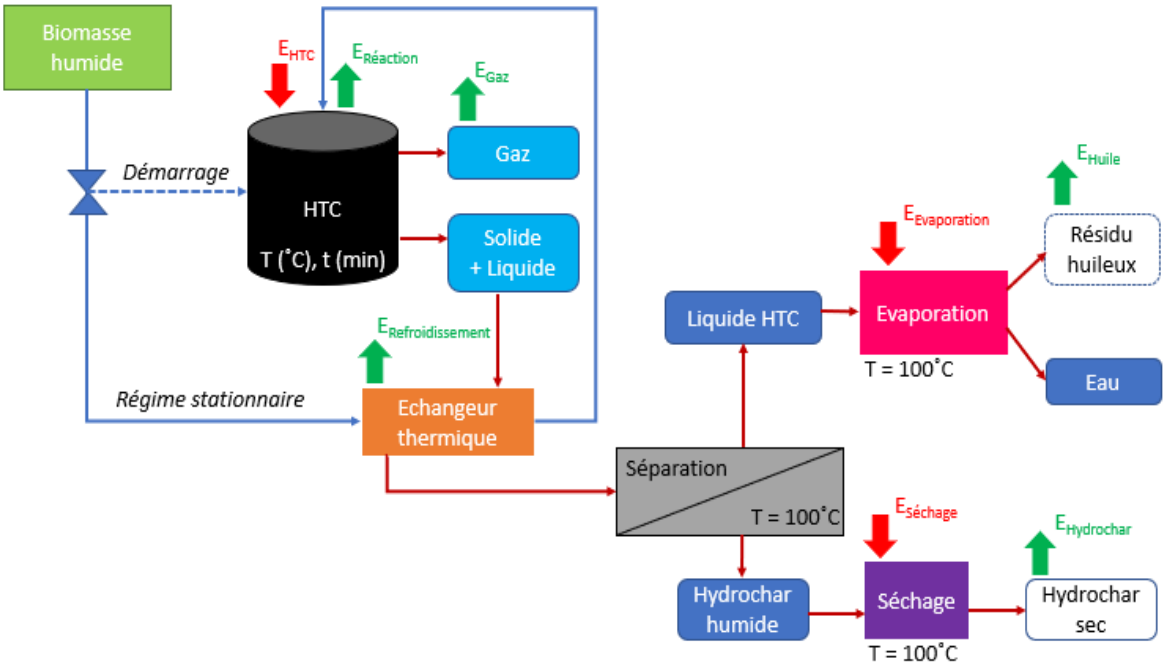


Figure III-21 Scénario B du procédé HTC avec récupération du résidu d'huile

Une autre voie proposée pour valoriser le produit liquide HTC est de brûler le composé contenu dans ce liquide. En effet, si une évaporation de l'eau est effectuée, un résidu huileux peut être récupéré. En termes de caractéristiques physiques, ce résidu d'huile est comparable au pétrole brut (crude oil), mais la présence d'impuretés (tels que les composés O-hétérocycliques et N-hétérocycliques) pourrait nuire à sa qualité comme carburant [45], [46].

Afin d'extraire le résidu d'huile présent dans le produit liquide de l'HTC, le procédé a été modifié. Dans le scénario B, schématisé par la figure III-21, une unité supplémentaire est proposée afin d'évaporer l'eau de la phase liquide et récupérer un résidu d'huile. Cette unité fonctionne à 100°C sous pression atmosphérique afin d'évaporer l'eau. Bien que de l'énergie soit consommée lors de l'étape d'évaporation, le résidu d'huile récupéré peut être valorisé par la suite.

En ce qui concerne l'échangeur thermique, il demeure dans sa position mais seule $T_{sortie\ 2}$ est modifié. Cette dernière est fixée à 100°C afin de diminuer ainsi la consommation d'énergie dans les unités qui suivent (évaporation et séchage). Quant à l'unité de séparation, elle aussi opère à 100°C.

Ainsi, le scénario B est composé des étapes suivantes :

(i) L'étape de réaction
(ii) L'étape récupération de la chaleur du mélange (solide+liquide)
(iii) L'étape de séchage de l'hydrochar
(iv) La récupération du résidu d'huile par évaporation

III.3.4.2 Consommation d'énergie – Scénario B

Les flèches rouges représentent les énergies consommées sur le schéma du procédé de la figure III-21. Elles figurent que dans les étapes (i), (iii) et (iv). Ces énergies sont décrites dans le paragraphe suivant.

III.3.4.2.a Etape de réaction (i)

L'étape de réaction (i) dans le scénario B est la même que celle décrite dans le scénario A pour $E_{chauffage\ biomasse}$ (équation E.III-2), $E_{réacteur}$ (équation E.III-3) et E_{perte} (équation E.III-4).

III.3.4.2.b Etape de séchage de l'hydrochar (iii)

Puisque la séparation a lieu à 100°C durant le scénario B, l'hydrochar humide est récupéré à la même température. On considère ainsi que ce solide ne nécessite pas de séchage. $E_{séchage}$ tend alors vers zéro.

III.3.4.2.c Etape de récupération du résidu d'huile par évaporation (iv)

La consommation d'énergie au stade (iv) de récupération du résidu d'huile par évaporation, est indiquée par $E_{Evaporation}$ (équation E.III-9).

Par conséquent, la consommation d'énergie dans le scénario B ($E_{consommée\text{-}B}$) est égale à celle du scénario A plus $E_{Evaporation}$.

Elle est présentée par la somme suivante :

$$E_{consommée-B} = E_{consommée-A} + E_{Evaporation}$$
$$= E_{chauffage\ biomasse} + E_{réacteur} + E_{perte} + E_{séchage} + E_{Evaporation}$$

III.3.4.3 Energie exploitable – Scénario B

Les énergies exploitables dans le scénario B sont présentées par des flèches vertes sur le schéma de la figure III-21. Certaines de ces énergies ont été déjà décrites pour le scénario A. L'énergie exploitable issue des produits de l'HTC est la même que celle du scénario A, mais en ajoutant en plus l'énergie récupérée du résidu d'huile.

La récupération d'énergie dans le scénario B ($E_{exploitable-B}$) est donc la somme de :

$$E_{exploitable-B} = E_{réaction} + E_{refroidissement\ 1} + E_{gaz} + E_{hydrochar} + E_{huile}$$

III.3.4.4 Bilan énergétique et discussion du scénario B

Les énergies consommées et exploitables durant le scénario B sont présentées dans le tableau III-10 pour l'étude de cas en conditions de démarrage.

Dans ce scénario, les **énergies consommées** $E_{chauffage\ biomasse}$, $E_{réacteur}$ et E_{perte} ont des valeurs identiques à celles du scénario A. Ainsi, les mêmes tendances sont observées.

La particularité du scénario B est d'appliquer une étape d'évaporation au liquide HTC. L'énergie consommée durant cette étape ($E_{Evaporation}$) est proportionnelle à la fraction d'eau présente dans le produit liquide HTC et à la valeur d'enthalpie de vaporisation (qui dépend de la pression). D'après le tableau III-10, on observe qu'$E_{Evaporation}$ augmente à des températures plus élevées et à des durées de traitement plus longues. Ce résultat est dû à l'augmentation du rendement de la phase liquide et de la fraction d'huile durant de l'HTC à des conditions similaires [17].

Ainsi l'augmentation de l'un de ces facteurs engendre une augmentation des valeurs de $E_{Evaporation}$. Durant l'HTC, les rendements de la phase liquide de l'HTC et de la fraction d'huile augmentent à des températures plus élevées et à des durées de traitement plus longues [17].

De plus dans le scénario B, on a choisi de travailler à pression normale. Si une pression réduite était sélectionnée, il aurait fallu prendre en considération l'énergie nécessaire pour amener le système à une pression réduite.

En ce qui concerne les **quantités d'énergie récupérées**, les valeurs de $E_{réaction}$, $E_{hydrochar}$ et E_{gaz} estimées sont similaires au scénario A.

Par contre, E_{huile} (calculée grâce à E.III-8) augmente avec l'augmentation de la température et la durée de traitement, comme le montre le tableau III-10. Elle présente sa valeur maximale à 250°C-30 min et sa valeur minimale à 197°C-0 min. Cela est dû à l'augmentation du rendement en résidu d'huile à des conditions opératoires élevées.

Le tableau III-10 montre également que $E_{refroidissement\ 1}$ présente la même tendance que celle trouvée dans le scénario A. La valeur de $E_{refroidissement\ 1}$ est passé de 1,21 MJ/$kg_{GO\ brut\ sec}$ à 180 °C à 2,42 MJ/$kg_{GO\ brut\ sec}$ à 250 °C pour une durée de 30 min. Cependant il est intéressant de mentionner que $E_{refroidissement\ 1}$ dans le scénario B présente des valeurs inférieures à celles du scénario A, puisque le mélange (solide+liquide) de l'HTC est refroidi jusqu'à 100°C au lieu de 20°C.

Tableau III-10 Résultats des énergies consommées et exploitables lors du scénario B

	Consommation						Récupération					
	$E_{chauffage\ biomasse}$	$E_{réacteur}$	E_{perte}	$E_{séchage}$	$E_{Evaporation}$	$E_{consommée}$	$E_{réaction}$	$E_{refroidissement\ 1}$	$E_{hydrochar}$	E_{gaz}	E_{huile}	$E_{exploitable}$
Essais	MJ/kg$_{GO\ brut\ sec}$											
215–30	3,07	4,97	4,81	0,00	4,75	17,59	1,79	1,76	17,27	0,01	3,34	24,17
180–30	2,48	4,07	3,72	0,00	4,18	14,46	1,37	1,21	17,57	0,00	2,66	22,81
250–30	3,72	5,85	5,89	0,00	5,09	20,55	2,21	2,42	16,87	0,02	4,00	25,52
197–0	2,75	4,50	0,00	0,00	3,54	10,79	1,79	1,44	19,49	0,00	2,37	25,10
232–60	3,38	5,40	10,66	0,00	4,95	24,39	1,79	2,13	16,09	0,02	3,83	23,86
197–60	2,75	4,51	8,50	0,00	4,96	20,72	1,79	1,50	16,90	0,01	3,23	23,44
232–0	3,37	5,40	0,00	0,00	4,62	13,40	1,79	2,07	17,42	0,01	3,22	24,50
215–30	3,06	4,96	4,80	0,00	4,87	17,69	1,79	1,78	17,43	0,02	3,30	24,32
215–30	3,09	4,96	4,81	0,00	4,76	17,62	1,79	1,77	17,32	0,02	3,20	24,09
215–30	3,07	4,97	4,81	0,00	4,79	17,64	1,79	1,78	17,15	0,01	3,23	23,98

Les calculs du **bilan énergétique pour le scénario B** ont été réalisés sous les trois régimes opératoires, comme présenté dans le tableau III-11 suivant.

Tableau III-11 Bilan énergétique du scénario B sous trois régimes opératoires

	Bilan énergétique		
	Adiabatique	**Stationnaire**	**Démarrage**
Essais	MJ/kg$_{\text{GO brut sec}}$		
215–30	16,35	11,54	6,57
180–30	16,15	12,43	8,36
250–30	16,72	10,83	4,98
197–0	18,81	18,81	14,30
232–60	15,53	4,86	-0,53
197–60	15,72	7,22	2,72
232–0	16,51	16,51	11,11
215–30	16,39	11,59	6,63
215–30	16,24	11,44	6,47
215–30	16,11	11,31	6,34

Pour les conditions adiabatiques, le bilan énergétique présente des valeurs positives dans tout le domaine étudié.

En cas de régime stationnaire, la valeur positive inférieure (4,86 MJ/kg$_{\text{GO brut sec}}$) est obtenue à 232°C-60 min, comme dans le scénario A.

Le bilan énergétique dans les conditions de démarrage du scénario B présente des valeurs plus faibles que celles du scénario A. En effet, E_{huile} est toujours inférieure à $E_{Evaporation}$.

Une seule valeur négative est trouvée à 232°C-60 min (cf. tableau III.11) où E_{perte} avait la valeur la plus élevée en termes de consommation d'énergie (tableau III.10). De plus, une valeur positive maximale de 14,30 MJ/kg$_{\text{GO brut sec}}$ est atteinte à 197°C-0 min, comme dans le scénario A.

Le modèle du bilan énergétique pour le scénario B en fonction de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) est présenté par l'expression suivante, ayant un coefficient de régression R^2 de 98,93 %, un $R^2_{ajusté}$ de 98,08 % et une erreur type d'estimation de 0,57 MJ/kg$_{\text{GO brut sec}}$.

$$\text{Bilan énergétique}_{(\text{Scénario B})} = 6{,}50 - 2{,}20X_1 - 6{,}70X_2 + 0{,}17X_1^2 + 0{,}47X_2^2$$

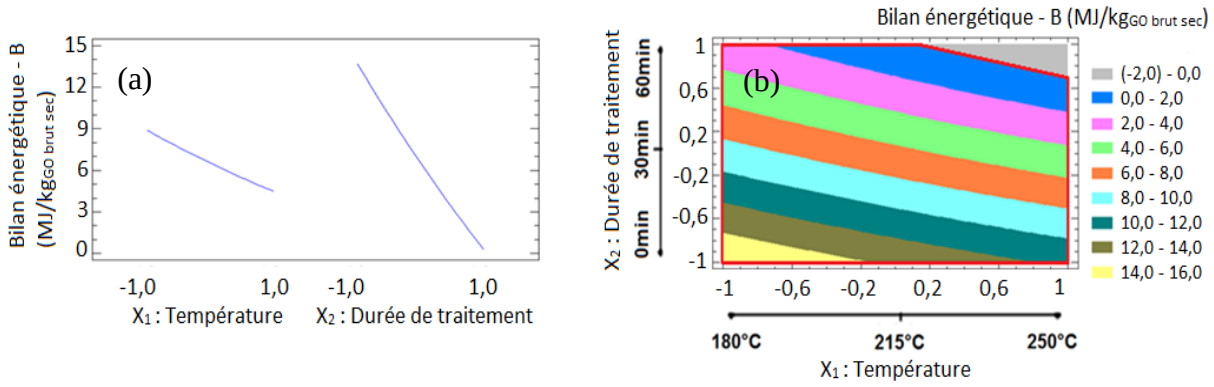


Figure III-22 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur le bilan énergétique lors du démarrage dans le cas du scénario B

Comme dans le scénario A, la température et la durée de traitement ont aussi des effets négatifs sur le bilan énergétique du scénario B pendant son démarrage, comme le montre la figure III-22. La durée de traitement a également eu une plus grande influence que la température sur le bilan. Cela est principalement dû à E_{perte}.

Pour obtenir des valeurs positives du bilan pour le scénario B, le procédé devrait opérer dans la zone délimitée par le cadre rouge illustrée par la figure III-22.

III.3.5 Scénario C

III.3.5.1 Description du scénario C

Dans le scénario C, le produit liquide de l'HTC est traité par un traitement d'oxydation en voie humide (OVH).

En effet et selon la composition de la biomasse traitée, le liquide de l'HTC peut contenir des composés potentiellement toxiques ou dangereux et une concentration importante de carbone organique dissous (COD) et de DCO [47]. Cela peut impacter alors les applications du produit liquide de l'HTC. Par exemple, il a été trouvé que le liquide HTC provenant du traitement de la bagasse de canne à sucre et de la vinasse inhibait la germination de certaines espèces végétales comme le maïs et la laitue. Néanmoins, à des concentrations plus faibles, ces liquides ont retardé la germination, mais ne l'ont pas rendu impossible [48]. Par conséquent, selon la composition et l'utilisation prévue, le produit liquide de l'HTC doit être traité avant d'être utilisé ou même rejeté dans l'environnement [47].

L'oxydation en voie humide (OVH) peut être appliquée pour éliminer les molécules organiques présentes dans les liquides. Ce procédé est réalisé grâce à l'oxydation de la matière organique en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant. Il est considéré comme propre, puisqu'il ne nécessite pas l'utilisation de substances chimiques toxiques. Toutefois, l'un des principaux inconvénients de l'OVH est que des températures (et des pressions) élevées sont généralement nécessaires pour obtenir un degré élevé d'oxydation de certains composés organiques pour une durée de traitement acceptable [49]. Par conséquent, les coûts du procédé dépendent de nombreux facteurs, y compris les conditions opératoires et les agents oxydants, qui sont généralement accessibles et pas coûteux [47].

Les travaux de Baskyr et al. [50] et Riedel et al. [47] ont montré qu'un couplage bien optimisé de l'HTC avec l'OVH, dans des conditions opératoires appropriées, pourrait être énergétiquement autonome. Ils ont étudié la performance du procédé OVH comme traitement des mélanges (solides + liquides) ainsi que les effluents liquides de l'HTC.

III.3.5.1.a Procédure expérimentale de l'OVH

Dans ce scénario, on se propose de réaliser l'OVH afin de traiter la phase liquide produite.

Pour cela les conditions expérimentales sont les suivantes. Une fois la phase liquide récupérée après la filtration, elle est introduite dans un réacteur autoclave non-agité construit en acier inoxydable de 250 mL (Top Industrie, France). Le système est purgé jusqu'à atteindre une pression de 0,01 bar. Ensuite, la manipulation commence en préchauffant le système à la température opératoire requise égale à 300°C. Une fois atteinte, cette température est maintenue pendant une durée de traitement fixe de 30 min. À la fin de l'expérience, le réacteur est refroidi à la température ambiante à l'aide d'un bain d'eau.

Le milieu oxydant requis pour l'OVH est fourni par la décomposition de H_2O_2 (35 %) introduite dans le réacteur. Le protocole opératoire est le suivant : Vingt millilitres de H_2O_2 sont injectés à deux étapes. Les 10 premiers mL de H_2O_2 sont ajoutés à température ambiante. Une fois que la température atteint les 300°C, cinq injections de 2 mL chacune de H_2O_2 sont effectuées progressivement pendant toute la durée de traitement. Le choix de ces conditions opératoires était basé sur des expériences précédentes en laboratoire [1].

La disposition des opérations unitaires du scénario C est présentée par la figure III-23.

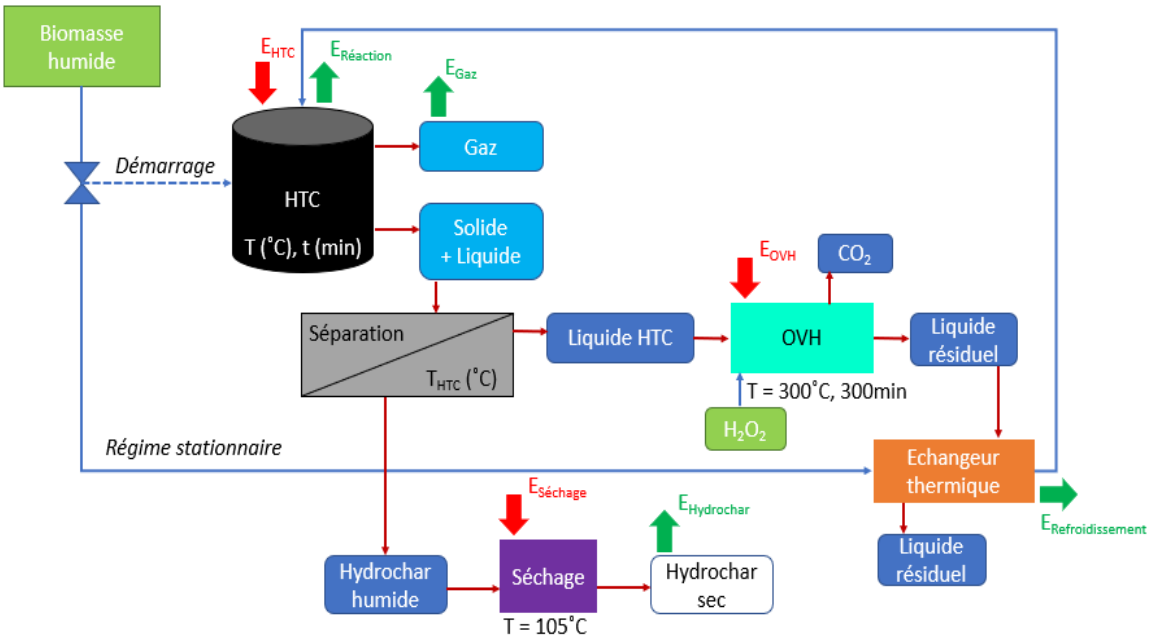


Figure III-23 Diagramme du procédé HTC proposé dans le scénario C

Dans le scénario C, l'échangeur de chaleur est placé après l'opération d'OVH afin de récupérer autant d'énergie possible (puisque l'OVH prend lieu à 300°C). Ainsi, l'énergie perdue lors du refroidissement des effluents résiduels de l'OVH est récupérée par la biomasse humide

avant son introduction dans le réacteur HTC. Les températures de sortie et d'entrée de l'échangeur des deux fluides froids et chauds sont similaires à celle présentées dans le section III.3.3.1, sauf pour $T_{entrée\ 2}$ qui représente la température opérationnelle de l'OVH 300°C.

Par ailleurs, la filtration sous vide réalisée pour la séparation du mélange (solide+liquide) est effectuée à la température opératoire de l'HTC. Par conséquent, le produit liquide et les hydrochars humides entrent dans leurs unités de traitement assignées (dans le réacteur OVH et dans l'étape de séchage, respectivement) à la température opératoire de l'HTC. Les opérations unitaires étudiées dans ce scénario sont les suivantes :

(i) L'étape de réaction
(ii) L'étape de récupération de la chaleur des effluents résiduelles du traitement OVH
(iii) L'étape de séchage de l'hydrochar
(iv) L'étape de l'unité de traitement : l'OVH

III.3.5.2 Consommation d'énergie – Scénario C

Les flèches rouges de la figure III-23 représentent les énergies consommées durant le scénario C. Elles sont présentes que dans les étapes (i), (iii) et (iv).

L'étape de réaction (i) est la même que celle dans le scénario A. De plus, puisque l'hydrochar sort de l'unité de séparation à la température de l'HTC dans le scénario C, on a également considéré que $E_{séchage}$ tend vers zéro (étape (iii)).

III.3.5.2.a Etape de l'unité de traitement : l'OVH

La consommation d'énergie pendant l'OVH est notée par E_{OVH}. Elle est estimée selon l'équation E.III-10. Etant donné que le liquide HTC est la phase entrante pour cette étape de procédé, sa $Cp_{liquide\ HTC}$ (kJ/kg.K) a été mesurée selon le protocole décrit par Blackman et Black [41]. Elle est égale à 2,7 kJ/kg.K.

Ainsi, la consommation d'énergie dans le scénario C ($E_{consommée\text{-}C}$) est donnée par la somme suivante :

$$E_{consommée-C} = E_{chauffage\ biomasse} + E_{réacteur} + E_{perte} + E_{séchage} + E_{OVH}$$

III.3.5.3 Energie exploitable – Scénario C

Les énergies exploitables dans le scénario C sont représentées par des flèches vertes sur le schéma de la figure III-23. Elles figurent que dans les étapes du procédé (i), (ii) et (iii). L'étape (i) est déjà décrite dans les deux scénarios précédents.

En ce qui concerne l'étape de récupération de la chaleur des effluents résiduels du traitement OVH (ii), on considère que l'énergie ($E_{refroidissement\ 2}$) perdue par le liquide résiduel du traitement (assimilé à de l'eau au niveau de sa Cp) est gagnée par la biomasse humide. Cette égalité est présentée comme suit.

$$E_{refroidissement\ 2\ (perdue\ par\ le\ liquide\ résiduel\ OVH)} = E_{gagnée\ par\ la\ biomasse\ humide}$$

Où, $E_{refroidissement\ 2}$ et $E_{gagnée\ par\ la\ biomasse\ humide}$ sont calculées selon les équations E.III-11 et E.III-7, respectivement.

La récupération d'énergie dans le scénario C ($E_{exploitable\text{-}C}$), est donc la somme de :

$$E_{exploitable-C} = E_{réaction} + E_{refroidissement\ 2} + E_{gaz} + E_{hydrochar}$$

III.3.5.4 Bilan énergétique et discussion du scénario C

Les énergies consommées et exploitables durant le scénario C sont présentées dans le tableau III-12 pour l'étude de cas en conditions de démarrage.

Nous pouvons remarquer que les valeurs des **énergies consommées** : $E_{chauffage\ biomasse}$, $E_{réacteur}$, E_{perte} et $E_{séchage}$ présentées dans le tableau III-12 sont similaires à celles des deux scénarios A et B.

En ce qui concerne l'OVH dans ce scénario, le produit liquide est introduit dans le réacteur OVH à T_{HTC}, réduisant ainsi l'énergie nécessaire pour le chauffer jusqu'à T_{OVH} (300°C). Les valeurs de E_{OVH} sont présentées dans le tableau III-12. En outre, E_{OVH} diminue avec l'augmentation de la température ; elle diminue de 0,65 $MJ/kg_{GO\ brut\ sec}$ à 180°C à 0,34 $MJ/kg_{GO\ brut\ sec}$ à 250°C pour une durée de traitement de 30 minutes. Par ailleurs, cette opération ne prend pas en compte les énergies de réactions d'oxydation ayant lieu, où le profil des températures révélait de l'exothermicité.

Les **quantités d'énergie récupérées** : $E_{réaction}$, $E_{hydrochar}$ et E_{gaz} présentent les mêmes valeurs que dans les deux scénarios précédents.

En revanche, dans ce scénario, $E_{refroidissement\ 2}$ donne des valeurs supérieures à celle de $E_{refroidissement\ 1}$ dans les scénarios A et B. Par exemple dans le cas de l'essai 180°C-30 min $E_{refroidissement\ 2}$ est égale à 2,68 $MJ/kg_{GO\ brut\ sec}$ contre 1,21 $MJ/kg_{GO\ brut\ sec}$ pour $E_{refroidissement\ 1}$ pour le scénario B et 2,42 $MJ/kg_{GO\ brut\ sec}$ pour le scénario A. En effet cela est dû à la différence de température $T_{entrée2}$. Plus cette dernière est élevée, plus la quantité de chaleur récupérée est élevée. Il est important de noter que la valeur de $E_{refroidissement\ 2}$ doit en réalité être inférieure ou égale à la valeur de $E_{chauffage\ biomasse}$, ce qui n'est pas le cas dans le scénario C où $E_{refroidissement\ 2}$ est majorée. Cela suggère que la biomasse sera chauffée à une température supérieure à celle souhaitée. Cela est principalement dû à l'hypothèse du cas limite au niveau de l'échangeur et plus précisément au niveau du choix de $T_{sortie\ 2}$ (qui doit être supérieure à $T_{entrée\ 1}$ et non pas égale à elle).

$E_{refroidissement\ 2}$ est évidemment proportionnelle à la quantité des effluents liquides entrant dans l'échangeur thermique. $E_{refroidissement\ 2}$ est passée de 2,68 $MJ/kg_{GO\ brut\ sec}$ à 180°C à 3,33 $MJ/kg_{GO\ brut\ sec}$ à 250°C, dans le cas d'un traitement par HTC de 30 minutes.

Tableau III-12 Résultats des énergies consommées et exploitables lors du scénario C

	Consommation						Récupération				
	$E_{chauffage\ biomasse}$	$E_{réacteur}$	E_{perte}	$E_{séchage}$	E_{OVH}	$E_{consommée}$	$E_{réaction}$	$E_{refroidissement\ 2}$	$E_{hydrochar}$	E_{gaz}	$E_{exploitable}$
Essais	MJ/kg$_{GO\ brut\ sec}$										
215–30	3,07	4,97	4,81	0	0,53	13,37	1,79	3,08	17,27	0,01	22,15
180–30	2,48	4,07	3,72	0	0,65	10,92	1,37	2,68	17,57	0	21,62
250–30	3,72	5,85	5,89	0	0,34	15,8	2,21	3,33	16,87	0,02	22,44
197–0	2,75	4,5	0	0	0,47	7,73	1,79	2,27	19,49	0	23,55
232–60	3,38	5,4	10,66	0	0,44	19,88	1,79	3,24	16,09	0,02	21,14
197–60	2,75	4,51	8,5	0	0,66	16,42	1,79	3,2	16,9	0,01	21,9
232–0	3,37	5,4	0	0	0,41	9,18	1,79	2,99	17,42	0,01	22,21
215–30	3,06	4,96	4,8	0	0,54	13,36	1,79	3,15	17,43	0,02	22,38
215–30	3,09	4,96	4,81	0	0,53	13,38	1,79	3,08	17,32	0,02	22,2
215–30	3,07	4,97	4,81	0	0,53	13,38	1,79	3,09	17,15	0,01	22,05

Les calculs du **bilan énergétique pour le scénario C** sont effectués sous les trois régimes opératoires différents. Les résultats sont présentés dans le tableau III-13 suivant :

Tableau III-13 Bilan énergétique du scénario C sous trois régimes opératoires

	Bilan énergétique		
	Adiabatique	**Stationnaire**	**Démarrage**
Essais	MJ/kg$_{\text{GO brut sec}}$		
215–30	18,56	13,75	8,78
180–30	18,50	14,77	10,70
250–30	18,38	12,50	6,64
197–0	20,33	20,33	15,82
232–60	17,32	6,65	1,26
197–60	18,48	9,98	5,47
232–0	18,43	18,43	13,03
215–30	18,78	13,98	9,02
215–30	18,59	13,78	8,82
215–30	18,45	13,64	8,67

Le tableau III-13 montre que le bilan énergétique du scénario C donne des valeurs positives pour les trois régimes étudiés, indiquant que la récupération d'énergie est supérieure à la consommation d'énergie.

En passant du cas de réacteur adiabatique vers les conditions stationnaires et celles de démarrage, les valeurs du bilan diminuent comme observé dans les scénarios A et B. Cela est dû à l'augmentation de la consommation d'énergie influencée par $E_{\text{réacteur}}$ et E_{perte}. Cela peut se voir dans le cas de démarrage (tableau III-13) où les valeurs les plus faibles du bilan sont observées pour les essais où l'énergie perdue est la plus élevée (E_{perte} la plus élevée à 232°C-60 min et 197°C-60 min, cf. tableau III-12).

Le modèle mathématique du bilan énergétique du scénario C dans le cas d'étude en conditions de démarrage est présenté en fonction de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) dans l'équation suivante. Il a un coefficient de régression R^2 de 98,90 %, un $R^2_{\text{ajusté}}$ de 98,36 % et une erreur type d'estimation de 0,51 MJ/kg$_{\text{GO brut sec}}$.

$$\text{Bilan énergétique}_{(\text{Scenario C})} = 8{,}82 - 2{,}52X_1 - 6{,}39X_2 - 0{,}82X_1X_2$$

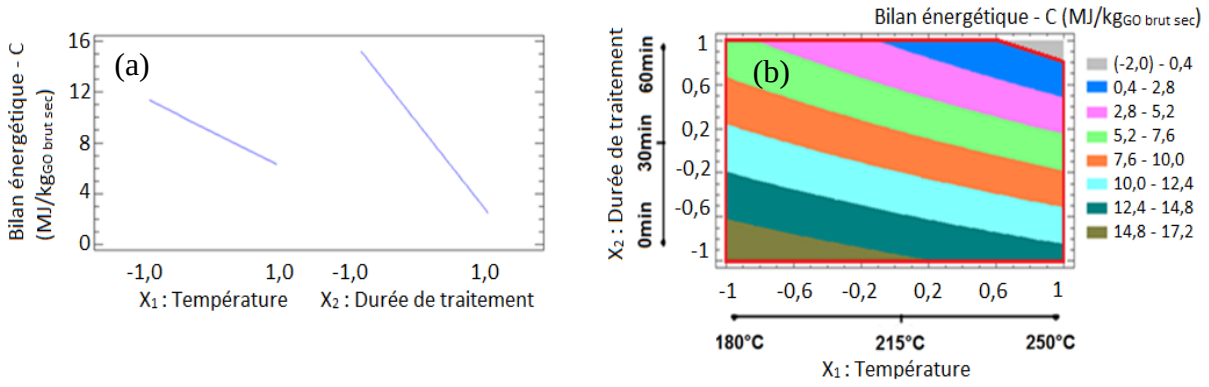


Figure III-24 Effet de la température (X_1) et de la durée de traitement (X_2) sur le bilan énergétique lors du démarrage du scénario C

Les deux paramètres influencent négativement le bilan énergétique pendant le démarrage pour le scénario C comme représentée par la figure III-24. De plus, la durée de traitement est clairement le facteur le plus impactant. Les valeurs positives du bilan ne sont obtenues que lorsque le réacteur HTC fonctionne dans la zone entourée en rouge présentée par le tracé de 2D de réponse de la figure III-24.

Il est à noter que le scénario C a présenté le meilleur bilan énergétique. Ces résultats sont conformes à la littérature mentionnée précédemment [47], [50]. D'ailleurs, tels résultats sont observés même sans tenir compte l'énergie dégagée par la réaction d'OVH (réaction exothermique [49]) qui pourrait améliorer également le bilan.

Par la suite un nouveau paramètre est introduit durant cette étude sur la performance énergétique de l'HTC. Il consiste en un ratio pour comparer l'énergie excédentaire après l'HTC contre l'énergie présente dans les grignons secs ($E_{grignons\ secs}$) sans traitement. Ce ratio est décrit dans la section qui suit.

III.3.6 Comparaison entre l'énergie disponible après HTC et l'énergie déjà présente dans les grignons secs

Comme évoqué dans la section I.2 du chapitre I, les grignons d'olives bruts séchés (GO) peuvent être utilisés comme combustibles. Leur potentiel énergétique, mesuré expérimentalement en PCS, est représenté dans cette section comme $E_{grignons\ secs}$.

Par ailleurs, et grâce aux bilans énergétiques établis pour l'HTC des GO selon les trois scénarios présentés, un ratio entre l'énergie excédentaire après HTC et l'énergie déjà présente dans le GO sec peut être calculé. Ce ratio est exprimé par: Bilan énergétique/$E_{grignons\ secs}$..

Ce rapport est considéré comme un atout supplémentaire à cette étude et un indicateur pour une meilleure évaluation énergétique du procédé HTC en fonction de la matière première traitée. Il est calculé pour les trois scénarios A, B et C durant les trois régimes opératoires. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau III-14.

Tableau III-14 Bilan énergétique/$E_{grignons\ secs}$ (%) pour les trois scénarios et pour différents régimes étudiés : démarrage, stationnaire et conditions adiabatiques

	Scénario A			**Scénario B**			**Scénario C**		
	Adiabatique	**Stationnaire**	**Démarrage**	**Adiabatique**	**Stationnaire**	**Démarrage**	**Adiabatique**	**Stationnaire**	**Démarrage**
Essais	**Bilan énergétique/$E_{grignons\ secs}$** (%)								
215–30	80,49	56,80	32,33	80,54	56,85	32,38	91,41	67,73	43,26
180–30	76,09	57,75	37,69	79,57	61,23	41,17	91,11	72,78	52,72
250–30	82,05	53,05	24,22	82,35	53,35	24,52	90,55	61,56	32,73
197–0	84,73	84,73	62,54	92,64	92,64	70,46	100,14	100,14	77,95
232–60	74,80	22,27	-4,32	76,49	23,96	-2,63	85,31	32,78	6,19
197–60	79,13	37,27	15,07	77,45	35,59	13,39	91,02	49,16	29,96
232–0	80,11	80,11	53,51	81,32	81,32	54,72	90,79	90,79	64,19
215–30	81,56	57,91	33,47	80,73	57,07	32,64	92,53	68,87	44,44
215–30	80,51	56,84	32,38	80,02	56,35	31,89	91,57	67,90	43,44
215–30	79,65	55,97	31,50	79,38	55,70	31,23	90,89	67,20	42,73

En passant du cas adiabatique au cas de procédé de démarrage, le ratio Bilan énergétique/$E_{grignons\ secs}$ du scénario A diminue comme le montre le tableau III-14. Dans le cas par exemple de 232°C - 60 min, ce ratio diminue de 74,8 % à 22,2 % et à -4,32 % (adiabatique > stationnaire > démarrage, respectivement). Un rapport de valeur négative signifie qu'une énergie supplémentaire est nécessaire en plus de celle déjà présente dans le GO sec pour que l'on puisse le traiter par HTC. En outre, dans les conditions de procédé idéales (adiabatique), seulement environ 20 % de l'énergie trouvée dans le GO sec est utilisé pour traiter la matière première par HTC.

La même tendance de variation est observée dans le cas du Scénario B, où le ratio Bilan énergétique/$E_{grignons\ secs}$ diminue en passant du cas adiabatique au cas de démarrage. De plus, dans le cas adiabatique, environ 20 % aussi de l'énergie de GO sec est utilisée dans l'HTC. Ce résultat est similaire à celui observé dans le scénario A.

Dans le cas du scénario C, le tableau III-14 montre que lorsque le procédé passe de l'état adiabatique à l'état stationnaire, les valeurs du ratio diminuent comme vu dans le cas des scénarios A et B. Ce ratio présente des valeurs élevées dans le cas du réacteur adiabatique (de l'ordre de 90 %), il atteigne même 100 % pour l'essai de 197°C-0 min. Cela montre que le potentiel énergétique disponible dans le GO séché n'est pas utilisé pendant le traitement durant ce scénario. En réalité, un tel rendement est impossible. Cela provient des hypothèses optimistes établies dans ce travail. Celles-ci qui rendent par exemple $E_{refroidissement\ 2}$ majorée (supérieure même à $E_{chauffage\ biomasse}$), et même réduisent à zéro l'énergie de séchage de l'hydrochar (en supposant que le solide sèche tout seul à l'air libre).

Finalement, il est important de noter que parmi les énergies consommées durant les trois scénarios, il est évident que $E_{chauffage\ biomasse}$, $E_{séchage}$ et $E_{Evaporation}$ dépendent de la quantité d'eau présente dans le système. Il est donc crucial d'évaluer l'impact de cette quantité représentée par le ratio biomasse/eau sur le bilan énergétique global de l'HTC. Cette notion est abordée dans la section suivante.

III.3.7 Impact du ratio biomasse/eau sur le bilan énergétique global

Une étude est menée avec la bagasse d'Agave Salmiana (AB) pour évaluer l'impact du ratio sur le bilan énergétique de l'HTC. Un ratio de 1/9 est appliqué pour les deux scénarios A et B à 180°C - 30 min. Cette condition a été choisie où le rendement énergétique est le plus élevé – cf. tableau III-4 section III.2.3.1.c.

Les bilans énergétiques sont ainsi estimés avec la même méthode présentée dans les sections III.3.3 et III.3.4. L'enthalpie de la réaction à 180°C - 30 min a été déterminée par la méthodologie présentée dans la section III.3.3.3.a. Il s'est avéré que pour AB, la réaction d'HTC est légèrement endothermique indiquant la prédominance de l'hydrolyse à faible sévérité. En effet, l'HTC consiste en une succession de réactions se produisant à la fois en série et en parallèle comme l'hydrolyse, la déshydratation, la décarboxylation, la condensation, et l'aromatisation. Certaines de ces réactions sont exothermiques comme la déshydratation, la décarboxylation tandis que d'autres sont endothermiques (hydrolyse par exemple) [51].

Les tableaux III-15, III-16 et III-17 présentent les énergies consommées, exploitables ainsi que les bilans énergétiques pour les deux scénarios A et B.

Tableau III-15 Résultats des énergies consommées et exploitables lors du scénario A dans le cas de l'AB (1/9 - 180°C – 30 min)

Scénario A										
	Consommation					**Récupération**				
	$E_{chauffage\ biomasse}$	$E_{réacteur}$	E_{perte}	$E_{séchage}$	$E_{consommée}$	$E_{réaction}$	$E_{refroidissement\ 1}$	$E_{hydrochar}$	E_{gaz}	$E_{exploitable}$
	MJ/kg$_{AB\ brute\ sec}$									
180–30	6,78	42,65	38,98	7,87	96,28	-1,09	6,28	13,35	0,00	18,54

Tableau III-16 Résultats des énergies consommées et exploitables lors du scénario B dans le cas de l'AB (1/9 - 180°C – 30 min)

Scénario B												
	Consommation						**Récupération**					
	$E_{chauffage\ biomasse}$	$E_{réacteur}$	E_{perte}	$E_{séchage}$	$E_{Evaporation}$	$E_{consommée}$	$E_{réaction}$	$E_{refroidissement\ 1}$	$E_{hydrochar}$	E_{gaz}	E_{huile}	$E_{exploitable}$
	MJ/kg$_{AB\ brute\ sec}$											
180–30	6,78	42,65	38,98	0,00	12,51	100,92	-1,09	3,15	13,35	0,00	2,08	17,49

Tableau III-17 Bilan énergétique des scénarios A et B sous trois régimes opératoires dans le cas de l'AB (1/9 - 180°C – 30 min)

	Bilan énergétique (MJ/kg$_{AB\ brute\ sec}$)		
Scénario	**Adiabatique**	**Stationnaire**	**Démarrage**
A	3,89	-35,09	-77,74
B	-1,8	-40,78	-83,43

A l'exception du réacteur adiabatique du scénario A; le tableau III-17 montre que le bilan énergétique global à 180°C - 30 min dans le cas d'un ratio 1/9 (pour AB) est négatif dans les deux scenarios pour les trois régimes opératoires, contrairement au cas des GO dont le ratio est 1/3 (tableaux III-9 et III-11).

Ainsi, on remarque que dans le cas d'un ratio 1/9 (AB), les énergies consommées $E_{chauffage\ biomasse}$, $E_{séchage}$ et $E_{Evaporation}$, sont plus élevées (6,78, 7,87 et 12,51 MJ/kg, respectivement) que dans le cas d'un ratio 1/3 (GO) (2,48, 3,44 et 4,18, respectivement). Ces résultats montrent l'importance de la quantité d'eau utilisée et son impact négatif sur le bilan énergétique.

Ces résultats suggèrent également la contrainte sur le ratio masse de biomasse /volume réacteur. Dans le cas AB l'énergie de chauffage représente 43 % de l'énergie totale consommée. Cela indique que le réacteur n'est pas adapté au traitement d'une telle quantité de l'AB qui présente malheureusement un fort gonflement leur de son humidification.

III.4 Synthèse

Dans la première partie de ce chapitre, on a travaillé sur l'optimisation de l'HTC traitant les grignons d'olives et la bagasse d'Agave Salmiana. On a trouvé d'une manière générale qu'il existe des similarités entre les deux biomasses traitées, au niveau des tendances observées concernant des analyses ultimes, immédiates et des paramètres énergétiques déterminés. Ces tendances ont été étudiées en se basant sur des plans d'expérience de Doehlert. L'application de ce dernier a permis de bien comprendre et visualiser les effets de la température opérationnelle et de la durée de traitement sur les différents paramètres recherchés.

Les plans de Doehlert ont permis également de définir les conditions opératoires optimales pour atteindre les propriétés ciblées des hydrochars en vue de leur application comme combustible. Parmi ces propriétés, on a étudié des PCS, des rendements massiques et énergétiques élevés, ainsi que des taux d'humidité de matières volatiles bas.

Dans la seconde partie du chapitre, une évaluation énergétique globale du procédé HTC a été réalisée pour valoriser les grignons d'olives.

Trois scénarios visant le traitement de la phase liquide ont été étudiés dans des conditions adiabatiques, stationnaires et de démarrage. Les méthodologies de plan d'expériences et d'analyse de la surface de réponse ont été utilisées également pour définir les plages de bilan énergétique positif et examiner l'effet des principaux paramètres du procédé, comme la température et la durée de traitement.

La réponse prévue du modèle (contour 2D) montre que les conditions opératoires autour de 250°C et 60 min engendrent un bilan énergétique négatif pour les trois scénarios étudiés. On obtient alors : C>B>A, avec le pourcentage de couverture de surface le plus élevé de 98,99 % pour le scénario C. Le scénario B suit, avec 96,17 % de couverture de domaine positive. Enfin, le scénario A présente 95,86 % de couverture.

Dans le cas du scénario B, on a obtenu un bilan énergétique positif pour des températures inférieures à 250°C et jusqu'à 30 minutes de traitement par HTC. Cependant, les valeurs énergétiques positives les plus significatives ont été obtenues pour le scénario C où le traitement par OVH des effluents liquides était appliqué.

Il est important de noter que le ratio Bilan énergétique/$E_{grignons\ secs}$ montre qu'environ 20 % de l'énergie initiale de la biomasse est perdue dans les scénarios A et B. Cependant, le scénario C peut générer un bilan énergétique qui correspond à environ 90 % de l'énergie disponible dans le GO séché ; tout cela en conditions idéales adiabatiques.

Ainsi, cette énergie disponible après l'HTC permet d'envisager des traitements en vue de la valorisation des sous-produits de procédé. Les effluents liquides peuvent être utilisés comme éléments nutritifs pour la culture de microalgues et d'engrais dans les champs agricoles [36]. Ils pourraient également être utilisés comme matière première pour la production de biogaz par digestion anaérobie ou ils peuvent simplement être redirigés vers le procédé HTC [16], [31]. De plus, les résidus d'huile provenant de l'effluent liquide peuvent être valorisés sur le plan énergétique s'ils sont récupérés en quantités importantes [45]. Cependant, les sous-produits liquides HTC doivent être soigneusement caractérisés dans le but de leur valorisation.

Les recherches futures peuvent s'appuyer sur les résultats de ces travaux en envisageant un procédé d'HTC à une plus grande échelle afin d'obtenir des estimations améliorées de l'évaluation de sa performance énergétique, et d'effectuer des expériences similaires d'HTC mais pour une plus large gamme de matières premières.

La caractérisation de l'hydrochar ainsi que sa valorisation énergétique ont été étudiés dans ce chapitre. D'ailleurs, il s'est avéré que l'hydrochar présente un potentiel comme combustible. Dans le chapitre suivant, on s'intéresse à la pyrolyse et la gazéification des hydrochars issus de l'HTC des grignons d'olives et de la bagasse d'Agave Salmiana. L'effet de la sévérité de l'HTC sur la pyrolyse et la gazéification est aussi étudié.

III.5 Références

[1] A. Missaoui, "A. Study of biomass conversion into energy by hydrothermal process of carbonization: Characterization of products formed from olive pomace," PhD Thesis, Université d'Orléans, France, 2018.

[2] D. Sangare, "Experimental and Simulation Study of the Hydrothermal Carbonization of Biomasses for the Production of Synthetic Fuels," 2021.

[3] D. Sangare *et al.*, "Modeling of *Agave Salmiana* bagasse conversion by hydrothermal carbonization (HTC) for solid fuel combustion using surface response methodology," *AIMS Energy*, vol. 8, no. 4, pp. 538–562, 2020, doi: 10.3934/energy.2020.4.538.

[4] D. Sangare, S. Bostyn, M. Moscosa-Santillan, and I. Gökalp, "Hydrodynamics, heat transfer and kinetics reaction of CFD modeling of a batch stirred reactor under hydrothermal carbonization conditions," *Energy*, vol. 219, p. 119635, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.energy.2020.119635.

[5] A. Missaoui, S. Bostyn, V. Belandria, B. Cagnon, B. Sarh, and I. Gökalp, "Hydrothermal carbonization of dried olive pomace: Energy potential and process performances," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 128, pp. 281–290, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.09.022.

[6] A. Chartier, M. Beaumesnil, A. L. de Oliveira, C. Elfakir, and S. Bostyn, "Optimization of the isolation and quantitation of kahweol and cafestol in green coffee oil," *Talanta*, vol. 117, pp. 102–111, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.talanta.2013.07.053.

[7] A. Liñán-Montes, S. M. de la Parra-Arciniega, M. T. Garza-González, R. B. García-Reyes, E. Soto-Regalado, and F. J. Cerino-Córdova, "Characterization and thermal analysis of

agave bagasse and malt spent grain," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 115, no. 1, pp. 751–758, Jan. 2014, doi: 10.1007/s10973-013-3321-y.
[8] M. Volpe and L. Fiori, "From olive waste to solid biofuel through hydrothermal carbonisation: The role of temperature and solid load on secondary char formation and hydrochar energy properties," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 124, pp. 63–72, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.02.022.
[9] B.-S. Chiou *et al.*, "Torrefaction of pomaces and nut shells," *Bioresour. Technol.*, vol. 177, pp. 58–65, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2014.11.071.
[10] E. Atallah, W. Kwapinski, M. N. Ahmad, J. J. Leahy, and J. Zeaiter, "Effect of water-sludge ratio and reaction time on the hydrothermal carbonization of olive oil mill wastewater treatment_ Hydrochar characterization," *J. Water Process Eng.*, vol. 31, p. 100813, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100813.
[11] V. Benavente, E. Calabuig, and A. Fullana, "Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 113, pp. 89–98, May 2015, doi: 10.1016/j.jaap.2014.11.004.
[12] E. Miliotti, D. Casini, L. Rosi, G. Lotti, A. M. Rizzo, and D. Chiaramonti, "Lab-scale pyrolysis and hydrothermal carbonization of biomass digestate: Characterization of solid products and compliance with biochar standards," *Biomass Bioenergy*, vol. 139, p. 105593, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.biombioe.2020.105593.
[13] H. B. Sharma, A. K. Sarmah, and B. Dubey, "Hydrothermal carbonization of renewable waste biomass for solid biofuel production: A discussion on process mechanism, the influence of process parameters, environmental performance and fuel properties of hydrochar," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 123, p. 109761, 2020.
[14] M. Gimenez *et al.*, "Two phase olive mill waste valorization. Hydrochar production and phenols extraction by hydrothermal carbonization," *Biomass Bioenergy*, vol. 143, p. 105875, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.biombioe.2020.105875.
[15] B. Esteves, U. Sen, and H. Pereira, "Influence of Chemical Composition on Heating Value of Biomass: A Review and Bibliometric Analysis," *Energies*, vol. 16, no. 10, p. 4226, May 2023, doi: 10.3390/en16104226.
[16] A. S. Erses Yay, B. Birinci, S. Açıkalın, and K. Yay, "Hydrothermal carbonization of olive pomace and determining the environmental impacts of post-process products," *J. Clean. Prod.*, vol. 315, p. 128087, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128087.
[17] A. Funke and F. Ziegler, "Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering," *Biofuels Bioprod. Biorefining*, vol. 4, no. 2, pp. 160–177, Mar. 2010, doi: 10.1002/bbb.198.
[18] B. Zhang *et al.*, "Hydrothermal Carbonization of Fruit Wastes: A Promising Technique for Generating Hydrochar," *Energies*, vol. 11, no. 8, p. 2022, Aug. 2018, doi: 10.3390/en11082022.
[19] M. T. Islam *et al.*, "Recent Progress on Emerging Applications of Hydrochar," *Energies*, vol. 15, no. 24, p. 9340, Dec. 2022, doi: 10.3390/en15249340.
[20] S. Y. Gultekin, H. Olgun, and M. S. Celiktas, "Comparison of solid biofuels produced from olive pomace with two different conversion methods: torrefaction and hydrothermal

carbonization," *Int. J. Eng. Technol.*, vol. 7, no. 2.23, p. 143, Apr. 2018, doi: 10.14419/ijet.v7i2.23.11903.
[21] R. J. Stirling, C. E. Snape, and W. Meredith, "The impact of hydrothermal carbonisation on the char reactivity of biomass," *Fuel Process. Technol.*, vol. 177, pp. 152–158, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.fuproc.2018.04.023.
[22] K. Wiedner, C. Naisse, C. Rumpel, A. Pozzi, P. Wieczorek, and B. Glaser, "Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization – What makes the difference, temperature or feedstock?," *Org. Geochem.*, vol. 54, pp. 91–100, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.orggeochem.2012.10.006.
[23] M. Pala, I. C. Kantarli, H. B. Buyukisik, and J. Yanik, "Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation," *Bioresour. Technol.*, vol. 161, pp. 255–262, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.03.052.
[24] O. S. Djandja *et al.*, "Machine learning prediction of fuel properties of hydrochar from co-hydrothermal carbonization of sewage sludge and lignocellulosic biomass," *Energy*, vol. 271, p. 126968, May 2023, doi: 10.1016/j.energy.2023.126968.
[25] O. O. D. Afolabi, M. Sohail, and Y.-L. Cheng, "Optimisation and characterisation of hydrochar production from spent coffee grounds by hydrothermal carbonisation," *Renew. Energy*, vol. 147, pp. 1380–1391, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.renene.2019.09.098.
[26] M. Wilk, A. Magdziarz, I. Kalemba-Rec, and M. Szymańska-Chargot, "Upgrading of green waste into carbon-rich solid biofuel by hydrothermal carbonization: The effect of process parameters on hydrochar derived from acacia," *Energy*, vol. 202, p. 117717, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.energy.2020.117717.
[27] Z. Li *et al.*, "Preparation of Solid Fuel Hydrochar over Hydrothermal Carbonization of Red Jujube Branch," *Energies*, vol. 13, no. 2, p. 480, Jan. 2020, doi: 10.3390/en13020480.
[28] F. Micali, B. Mendecka, L. Lombardi, M. Milanese, G. Ferrara, and A. De Risi, "Experimental investigation on high-temperature hydrothermal carbonization of olive pomace in batch reactor," presented at the SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIAL SCIENCE, SMART STRUCTURES AND APPLICATIONS: ICMSS-2019, Erode, India, 2019, p. 020112. doi: 10.1063/1.5138845.
[29] M. Śliz and M. Wilk, "A comprehensive investigation of hydrothermal carbonization: Energy potential of hydrochar derived from Virginia mallow," *Renew. Energy*, vol. 156, pp. 942–950, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.renene.2020.04.124.
[30] A. Missaoui, S. Bostyn, V. Belandria, B. Sarh, and I. Gökalp, "Assessing the Heat and Energy Balances of Hydrochar Production via Hydrothermal Carbonization of Olive Pomace," *25th EUBCE-Stockh.*, pp. 1393–1398, 2017, doi: 10.5071/25thEUBCE2017-3CV.2.8.
[31] D. Sangaré, M. Moscosa-Santillan, A. Aragón Piña, S. Bostyn, V. Belandria, and I. Gökalp, "Hydrothermal carbonization of biomass: experimental study, energy balance, process simulation, design, and techno-economic analysis," *Biomass Convers. Biorefinery*, Feb. 2022, doi: 10.1007/s13399-022-02484-3.
[32] P. Zhao, Y. Shen, S. Ge, and K. Yoshikawa, "Energy recycling from sewage sludge by producing solid biofuel with hydrothermal carbonization," *Energy Convers. Manag.*, vol. 78, pp. 815–821, 2014, doi: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.11.026.

[33] Y. Zhai *et al.*, “Hydrothermal carbonisation of sewage sludge for char production with different waste biomass: Effects of reaction temperature and energy recycling,” *Energy*, vol. 127, pp. 167–174, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.116.
[34] H. A. Murillo, J. Pagés-Díaz, L. A. Díaz-Robles, F. Vallejo, and C. Huiliñir, “Valorization of oat husk by hydrothermal carbonization: Optimization of process parameters and anaerobic digestion of spent liquors,” *Bioresour. Technol.*, vol. 343, p. 126112, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126112.
[35] J. Poerschmann, I. Baskyr, B. Weiner, R. Koehler, H. Wedwitschka, and F.-D. Kopinke, “Hydrothermal carbonization of olive mill wastewater,” *Bioresour. Technol.*, vol. 133, pp. 581–588, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.01.154.
[36] S. Celletti *et al.*, “Evaluating the Aqueous Phase From Hydrothermal Carbonization of Cow Manure Digestate as Possible Fertilizer Solution for Plant Growth,” *Front. Plant Sci.*, vol. 12, p. 687434, Jun. 2021, doi: 10.3389/fpls.2021.687434.
[37] I. Oliveira, D. Blöhse, and H.-G. Ramke, “Hydrothermal carbonization of agricultural residues,” *Bioresour. Technol.*, vol. 142, pp. 138–146, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.04.125.
[38] E. Erdogan *et al.*, “Characterization of products from hydrothermal carbonization of orange pomace including anaerobic digestibility of process liquor,” *Bioresour. Technol.*, vol. 196, pp. 35–42, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.06.115.
[39] M. Langone and D. Basso, “Process Waters from Hydrothermal Carbonization of Sludge: Characteristics and Possible Valorization Pathways,” *Int. J. Environ. Res. Public. Health*, vol. 17, no. 18, p. 6618, Sep. 2020, doi: 10.3390/ijerph17186618.
[40] “COMSOL Multiphysics® v. 5.6. www.comsol.com. COMSOL AB, Stockholm, Sweden.” Stockholm, Sweden.
[41] C. F. Blackman and J. A. Black, “Measurement of microwave radiation absorbed by biological systems: 2. Analysis by Dewar-flask calorimetry,” *Radio Sci.*, vol. 12, no. 6S, pp. 9–14, Nov. 1977, doi: 10.1029/RS012i06Sp00009.
[42] N. Gao, Z. Li, C. Quan, N. Miskolczi, and A. Egedy, “A new method combining hydrothermal carbonization and mechanical compression in-situ for sewage sludge dewatering: Bench-scale verification,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 139, pp. 187–195, May 2019, doi: 10.1016/j.jaap.2019.02.003.
[43] 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.
[44] L. Wang, L. Zhang, and A. Li, “Hydrothermal treatment coupled with mechanical expression at increased temperature for excess sludge dewatering: Influence of operating conditions and the process energetics,” *Water Res.*, vol. 65, pp. 85–97, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.watres.2014.07.020.
[45] Y.-H. Xu and M.-F. Li, “Hydrothermal liquefaction of lignocellulose for value-added products: Mechanism, parameter and production application,” *Bioresour. Technol.*, vol. 342, p. 126035, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126035.

[46] I. A. Basar, H. Liu, H. Carrere, E. Trably, and C. Eskicioglu, “A review on key design and operational parameters to optimize and develop hydrothermal liquefaction of biomass for biorefinery applications,” *Green Chem.*, vol. 23, no. 4, pp. 1404–1446, 2021, doi: 10.1039/D0GC04092D.
[47] G. Riedel, R. Koehler, J. Poerschmann, F.-D. Kopinke, and B. Weiner, “Combination of hydrothermal carbonization and wet oxidation of various biomasses,” *Chem. Eng. J.*, vol. 279, pp. 715–724, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.05.086.
[48] L. G. Fregolente *et al.*, “Toxicity evaluation of process water from hydrothermal carbonization of sugarcane industry by-products,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, no. 27, pp. 27579–27589, Sep. 2019, doi: 10.1007/s11356-018-1771-2.
[49] S. K. Bhargava, J. Tardio, J. Prasad, K. Föger, D. B. Akolekar, and S. C. Grocott, “Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 4, pp. 1221–1258, Feb. 2006, doi: 10.1021/ie051059n.
[50] I. Baskyr, B. Weiner, G. Riedel, J. Poerschmann, and F.-D. Kopinke, “Wet oxidation of char–water-slurries from hydrothermal carbonization of paper and brewer’s spent grains,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 128, pp. 425–431, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.fuproc.2014.07.042.
[51] 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.

IV. Chapitre IV

Etude du couplage de l'HTC avec la Pyrolyse et la Gazéification

IV.1 Introduction

Dans les chapitres précédents, un aperçu sur diverses transformations thermochimiques a été fourni. Une attention particulière a été accordée aux procédés de la pyrolyse, de la gazéification (chapitre I) et de l'HTC (chapitres I et III) et aux conditions opératoires qui les affectent. Des études sur l'impact de l'HTC sur la pyrolyse et la gazéification ont également été présentées, visant à évaluer le potentiel de l'hydrochar dans les applications liées à l'énergie.

L'objectif de ce chapitre IV est l'étude du couplage de l'HTC avec la pyrolyse et la gazéification. C'est une option intéressante qui permet de convertir les hydrochars en vecteurs énergétiques intermédiaires, tels que le gaz de synthèse riche en H_2, CO et CH_4, qui peuvent être utilisés comme source pour la production d'électricité, de chaleur de carburants et de matériaux synthétiques. Pour ce faire, une méthodologie expérimentale est proposée. Celle-ci est basée sur l'étude de la pyrolyse et de la gazéification de l'hydrochar en utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la chromatographie en phase gazeuse (µGC).

Ce chapitre comporte deux sections :

A. La première partie présente une étude préliminaire des procédés de pyrolyse et de gazéification en utilisant la cellulose (composant majeur de la biomasse lignocellulosique) comme matière première. Durant cette partie l'effet de différents paramètres sur ces transformations sont étudiées tels que la vitesse de chauffe, la géométrie du creuset et les rapports d'équivalence (enrichissement de l'oxygène durant la gazéification).
B. La deuxième partie est dédiée à l'étude de la pyrolyse et la gazéification des hydrochars des GO et de l'AB ainsi que de la biomasse brute. Durant ce travail, deux hydrochars distincts sont sélectionnés, chacun produit à une sévérité différente. Les paramètres cinétiques et thermodynamiques liés à la pyrolyse des hydrochars sont d'abord recherchés. Ensuite les effets des conditions opératoires telles que la vitesse de chauffe, la nature de l'atmosphère réactive et la sévérité de l'HTC sur les rendements des produits et la composition du syngas obtenu sont étudiés.

IV.2 Partie A : Etude préliminaire

IV.2.1 Dispositif et procédure expérimentaux

La pyrolyse et la gazéification durant cette thèse sont étudiées à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique (ATG) STA 449 F3 Jupiter (de la marque Netzsch, Allemagne), couplé à une chromatographie en phase gazeuse Micro GC (µGC) SOLIA 490 à trois colonnes équipées de détecteurs de conductivité thermique TCD (de la marque SRA Instruments, France). Ce couplage est réalisé grâce à une ligne de transfert non chauffée. Le dispositif expérimental du couplage est illustré par la figure IV-1.

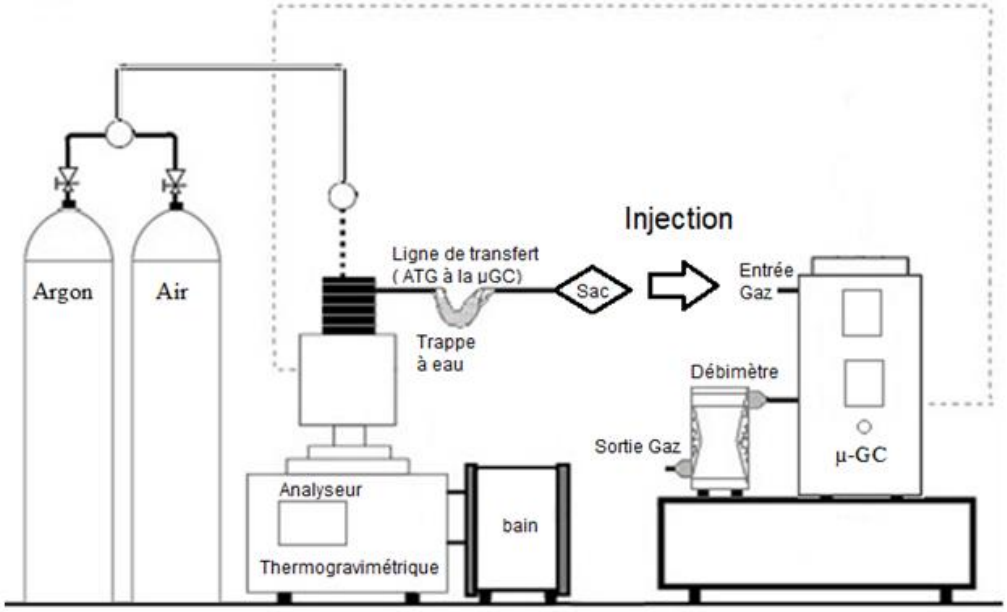


Figure IV-1 Dispositif expérimental du couplage ATG-µGC

Les principes de ces techniques (ATG et µGC) sont détaillés en annexe C.1.

L'ATG permet l'étude de l'évolution de masse de l'échantillon lors de la pyrolyse ou la gazéification en fonction de la température et du temps. Elle permet, grâce à un logiciel (Proteus, Netzsch), de déterminer et d'exporter :

- Les données de perte de masse (TG) et de sa dérivée (DTG), en fonction du temps ou de la température ;
- Le pourcentage de masse résiduelle qui représente le rendement de la phase solide de chaque expérience ;
- Les températures caractéristiques à la décomposition [1] : T_i, T_{max} and T_f, où :
  - T_i est la température de début ou d'initiation à laquelle le matériau commence à se décomposer (le début de la dévolatilisation) ;
  - T_{max} correspond à la température où la perte de masse atteint sa valeur maximale (à DTG_{max}) ;
  - T_f est la température à laquelle le taux de décomposition ne change plus et demeure constant (< 1 %/min) ;

Ces températures sont déterminées selon une méthodologie détaillée dans des travaux précédents [1] et présentée dans l'annexe C.2.1.

Des mesures antérieures ont montré une bonne reproductibilité de l'ATG. L'incertitude expérimentale des mesures a été estimée à 0,5 % de la perte de masse et à 2°C pour la détermination des températures dans tout le domaine [2]. En outre, et pour plus de clarté, la température mesurée par l'ATG correspond à celle du solide, mesurée par un thermocouple placé au niveau du porte-échantillon.

Par ailleurs, l'analyse par chromatographie gazeuse µGC permet d'identifier et de quantifier les gaz principaux (H_2, CO, CH_4 et CO_2) produits durant la pyrolyse ou la gazéification. La méthode d'estimation de la composition est présentée dans l'annexe C.2.2.
Ainsi, la distribution des produits (char, goudrons et gaz), le ratio H_2/CO et le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du mélange sont estimées suite à cette analyse.

- Les rendements de produits sont estimés grâce à un bilan de matière (méthode présentée dans l'annexe C.2.3).
- Le ratio (H_2/CO) est calculé et présenté comme indicateur qualitatif dans cette étude. En effet H_2/CO est un indice qui définit l'utilisation du gaz produit [3]. En général, un gaz présentant un rapport compris entre 0,3 et 3,3 peut être utilisé comme matière première dans différentes opérations industrielles. La fermentation du syngas nécessite un ratio entre 0,3 et 1. Les méthodes Fischer-Tropsch nécessitent un ratio : entre 0,5 et 2 pour la synthèse d'hydrocarbures, entre 1 et 2 pour les alcools, et 3 pour la méthanation du syngas [4], [5].
- En ce qui concerne le PCI, celui-ci est estimé grâce à l'équation E.IV-1 [6], [7]:

$$\mathrm{PCI}\left(\frac{\mathrm{MJ}}{\mathrm{Nm}^3}\right) = 0{,}126\mathrm{CO} + 0{,}108\mathrm{H_2} + 0{,}358\mathrm{CH_4} + 0{,}665\mathrm{C_nH_m} \qquad \text{(E.IV-1)}$$

CO, H_2, CH_4 et C_nH_m représentent les fractions molaires de ces gaz. Le PCI dans ce travail est rapporté en MJ par 1 kg d'échantillon initial. Ce calcul est présenté dans l'annexe C.2.4.

Le couplage ATG-µGC peut s'effectuer selon deux configurations, soit hors-ligne (offline) soit en ligne (online). La figure IV-2 illustre ces deux systèmes.

- Hors-ligne ;

Le gaz produit pendant tout l'expérience est récupéré à la sortie de l'ATG dans un sac refermable et ensuite injecté dans la µGC. Le temps de remplissage du sac doit être pris en compte pour pouvoir calculer le volume total récupéré, en fonction du débit connu d'argon. La figure IV-2 (a) schématise cette configuration.

- En ligne ;

Les deux systèmes sont reliés par une ligne de transfert, et l'injection du gaz produit dans la µGC est effectuée d'une manière automatique. Le débit en sortie de la µGC est mesuré par un débitmètre (proFLOW 6000 Restek). Avec cette méthode, l'évolution de formation de gaz peut être étudiée en fonction de la température et du temps de réaction. La figure IV-2 (b) représente cette configuration.

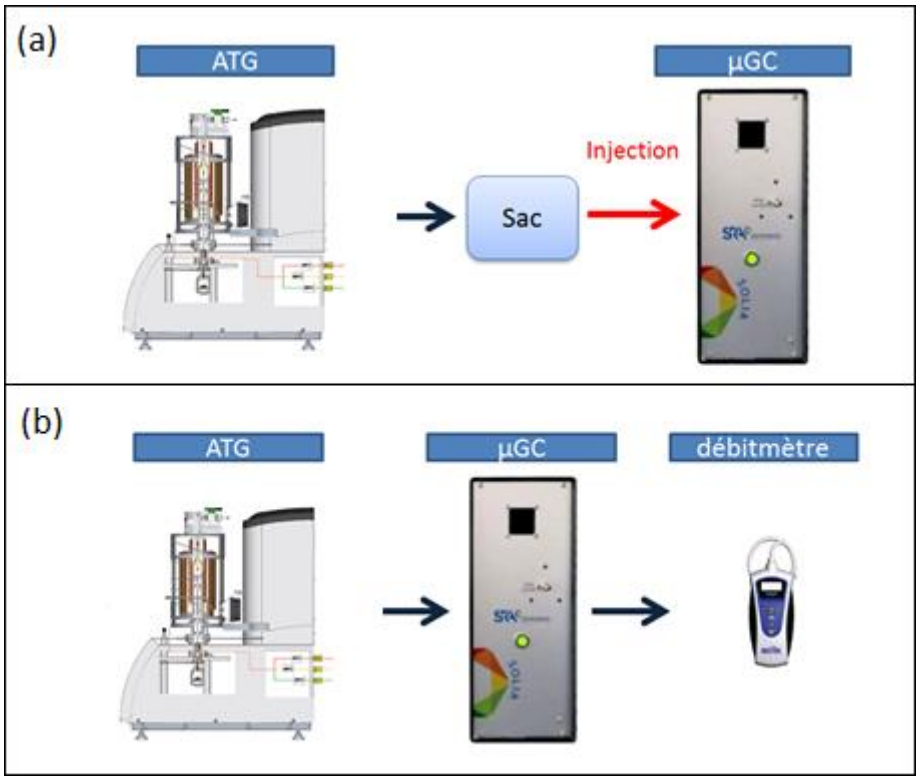


Figure IV-2 Configurations du couplage ATG-µGC : (a) hors-ligne et (b) en ligne

Une étude a été menée pour comparer les deux configurations et leur impact sur les résultats expérimentaux. La pyrolyse de 50 mg de cellulose (CAS n° 9004-34-6 fournie par Sigma-Aldrich, France) a été effectuée suivant les conditions décrites dans la section IV.2.2 ci-dessous à une vitesse de chauffe de 50°C/min. Notamment, l'ATG a montré une répétabilité au niveau de la décomposition de la masse pour les deux configurations. De plus, en ce qui concerne la composition du gaz produit, des grandeurs similaires de fractions de H_2, CO, CH_4 et CO_2 ont été observées. Ce résultat est présenté dans l'annexe C.5.1.

La procédure expérimentale et les conditions opératoires présentées dans la section suivante sont appliquées pour tous les essais de pyrolyse et de gazéification durant ce travail.

IV.2.2 Procédure expérimentale et conditions opératoires

Une quantité suffisante d'échantillon est utilisée dans l'ATG pour pouvoir quantifier par µGC les gaz produits. Ainsi 50 mg d'échantillon sont introduits dans un creuset creux de volume 0,3 mL et fabriqué en platine/iridium (Pt/Ir : 90/10). Ce creuset est employé en raison de sa bonne conductivité thermique (31 W/m.K).

Le creuset est ensuite surmonté par un four et un gaz protecteur est circulé. L'argon (pureté 99,99 %, n°CAS 7440-37-1) est utilisé comme gaz protecteur. Son débit est fixé à 20 mL/min durant les expériences pour éviter la dilution du mélange de gaz produits (d'ailleurs 20 mL/min représente le débit minimal du gaz protecteur préconisé par Netzsch).

Un four à hautes vitesses de chauffe est utilisé dans cette étude afin de simuler les conditions de chauffage les plus réalistes. Le programme de chauffe appliqué est le suivant :

Le système est dans un premier temps chauffé de la température ambiante à 110°C à 15°C/min pour éliminer toute humidité résiduelle. Ensuite, il est emmené à 1000°C en utilisant des vitesses de chauffe élevées et constantes telles que 100, 400 et 800°C/min.

Avant d'initier ce programme de chauffe, le milieu réactionnel doit être inerte. Le système est ainsi purgé de l'oxygène résiduel en faisant circuler l'argon à un débit élevé (100 mL/min) pendant une certaine période jusqu'à ce que la concentration d'O_2 atteigne une valeur inférieure à 0,5 % ± 0,004 %. Cette condition est vérifiée grâce au couplage ATG-µGC en ligne.

Dans le cas de la gazéification, ces mêmes conditions sont appliquées. Cependant une fois que la température atteint 110°C, un débit d'air spécifique est injecté dans le système pour effectuer la gazéification.

La quantité d'air nécessaire à cette réaction est calculée en fonction du rapport d'équivalence (ER). Il représente le ratio entre la quantité d'oxygène utilisée dans le procédé et celle nécessaire pour la combustion stœchiométrique complète de la matière. Un ER de 0 indique ainsi les conditions de pyrolyse (milieu inerte sans oxygène), tandis qu'un ER de 1 indique les conditions de combustion complète.

ER est représenté par l'équation E.IV-2 :

$$\mathrm{ER} = \frac{(\mathrm{n_{air}}/\mathrm{n_{biomasse}})}{(\mathrm{n_{air}}/\mathrm{n_{biomasse}})_{\mathrm{stoichiométrique}}} \qquad \text{(E.IV-2)}$$

Les calculs concernant ce ratio sont présentés dans l'annexe C.4.

IV.2.3 Effets des conditions opératoires sur la pyrolyse et la gazéification de la cellulose

Comme mentionné dans le chapitre I, la pyrolyse et la gazéification sont influencées par les conditions opératoires appliquées. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'impact de la vitesse de chauffe, du creuset et d'ER sur la pyrolyse et la gazéification de la cellulose.

La pyrolyse est d'abord abordée.

IV.2.3.1 Pyrolyse de la cellulose

L'effet du creuset et de la vitesse de chauffe sur la pyrolyse de la cellulose est étudié.

IV.2.3.1.a Effet du creuset

Durant ce travail, différents types de creusets sont testés pour la même masse d'échantillon (50 mg). Le tableau IV-1 présente leur description et leurs caractéristiques.

Tableau IV-1 Types de creusets utilisés et leurs caractéristiques

Numéro	**Matière de fabrication**	**Géométrie**	**Dimension / Volume**	**Température maximale** (°C)	**Photo**
1	Al_2O_3 (99,7)	creuse (crucible)	0,3 mL	1700	
2	Pt/Ir (90/10)	creuse (crucible)	0,3 mL	1600	
3	Pt/Ir (90/10)	plate (slip-on plate)	ø 18mm	1600	

B- Effet de la matière de fabrication du creuset

Des creusets de la même géométrie (creuset creux de 0,3 mL) mais fabriqués de matériaux distincts, sont utilisés. Le programme de la section IV.2.2 est appliqué à une vitesse de chauffe de 80°C/min.

Les pertes de masse de la cellulose en fonction de la température pour les 2 creusets creux sont présentées dans la figure IV-3. Les données relatives aux courbes TG DTG sont également rapportées dans le tableau IV-2.

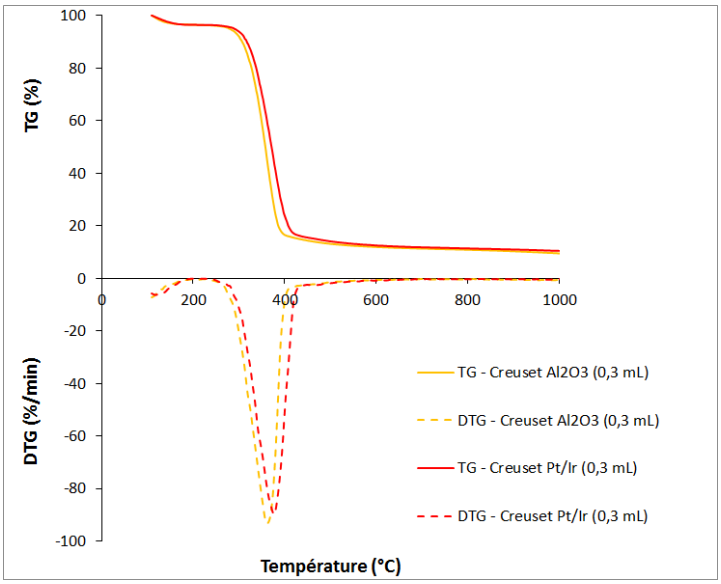


Figure IV-3 Courbes TG et DTG comparant la pyrolyse de la cellulose en utilisant deux creusets creux de matières différentes (Al_2O_3 et Pt/Ir) à 80°C/min

Tableau IV-2 Caractéristiques de la pyrolyse de la cellulose en utilisant deux creusets creux de matières différentes (Al_2O_3 et Pt/Ir) à 80°C/min

Creuset	**T_{max}** (°C) *(erreur)*	**DTG_{max}** (%/min)	**$m_{résiduelle}$** (%) *(erreur)*
Creuset en Al_2O_3 (0,3 mL)	363 *(2)*	-93,14	9,49 *(0,05)*
Creuset en Pt/Ir (0,3 mL)	377 *(2)*	-89,69	10,45 *(0,05)*

Il s'avère que le matériau modifie T_{max}, DTG_{max} et $m_{résiduelle}$ lors de la dégradation de l'échantillon. La décomposition de la cellulose se déplace vers une température plus élevée de 377°C avec le creuset en Pt/Ir qu'avec le creuset en Al_2O_3 à 363°C (tableau IV-2). De plus, le creuset Al_2O_3 (0,3 mL) présente une DTG_{max} supérieure à celle du creuset Pt/Ir mais une masse résiduelle inférieure.

Cela peut être expliqué par la différence des paramètres thermiques des matériaux utilisés, tels que leurs conductivités thermiques (31 W/m.K pour Pt/Ir vs 25 W/m.K pour Al_2O_3) et leur chaleur spécifique (130 J/kg.K pour Pt/Ir vs 900 J/kg.K pour Al_2O_3). Cela engendre des différences au niveau du transfert de chaleur du four vers l'échantillon.

Par la suite, grâce à sa meilleure conductivité thermique et son épaisseur plus mince (0,28 mm contre 0,94 mm pour celui en Al_2O_3), le creuset Pt/Ir est utilisé dans le four à haute vitesse afin de diminuer les gradients de température lors du transfert thermique entre l'extérieur du creuset et son contenant.

C- Effet de la géométrie du creuset

Deux géométries distinctes de creuset en Pt/Ir sont étudiées : la creuse (0,3 mL) et la plate (18 mm de diamètre). Ces géométries sont présentées dans le tableau IV-1.

Les conditions opératoires sont conformes au programme de la section IV.2.2 avec trois vitesses de chauffe de 100, 200 et 400°C/min. Les courbes TG et DTG de cette étude comparative sont présentées par la figure IV-4. Le tableau IV-3 montre les données relatives à ces courbes.

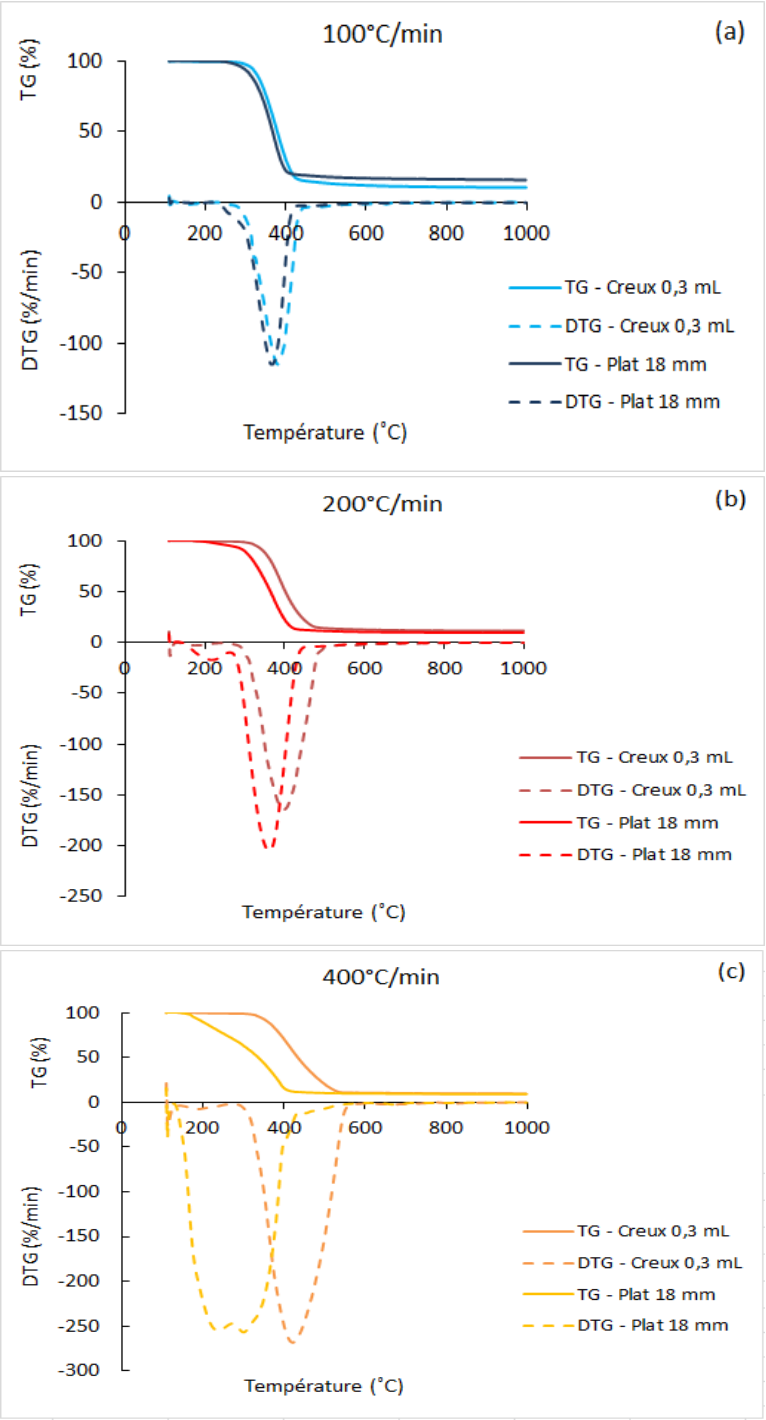


Figure IV-4 Courbes TG et DTG comparant la pyrolyse de la cellulose en utilisant deux géométries différents de creuset à 100°C/min (a), 200°C/min (b) et 400°C/min (c)

Tableau IV-3 Caractéristiques de la pyrolyse de la cellulose en utilisant deux géométries différents de creuset

Creuset	**Vitesse de chauffe** (°C/min)	**T_{max}** (°C) *(erreur)*	**DTG_{max}** (%/min)	**$m_{résiduelle}$** (%) *(erreur)*
Creux	100	380 *(2)*	-104,69	10,70 *(0,05)*
	200	393 *(2)*	-156,59	9,43 *(0,05)*
	400	422 *(2)*	-255,67	8,16 *(0,04)*
Plat	100	365 *(2)*	-114,98	15,86 *(0,08)*
	200	360 *(2)*	-204,76	9,54 *(0,05)*
	400	-	-	-

Chaque géométrie de creuset présente un comportement caractéristique.

La figure IV-3 montre qu'en utilisant le creuset plat, la dégradation de la matière se fait à des températures inférieures à celles observées avec le creuset creux pour toutes les vitesses de chauffe. Par exemple à 100°C/min T_{max} pour le creuset plat est de 365°C tandis que celle du creuset creux est de 380°C. Des résultats comparables sont présentés dans le travail de Shi et al. [8] où ils ont comparé deux configurations de creuset lors de la pyrolyse du $CaCO_3$ à 10°C/min. Ils ont trouvé que la perte de masse lors de l'utilisation de la configuration plate se produit à la température la plus basse.

De plus, les valeurs de DTG_{max} du creuset plat sont légèrement supérieures à celles du creux. Par exemple à 100°C/min, nous passons d'une valeur de 104,69 %/min à 114,98 %/min signifiant que la dévolatilisation est plus rapide pour ce dernier.

La différence de perte de masse de la cellulose entre les deux creusets testés peut s'expliquer par l'effet de la géométrie du creuset sur le transfert de matière entre le solide et son environnement. En effet, Shi et al. [8] ont expliqué ce phénomène comme suit : dans le cas d'un creuset plat les volatiles s'échappent plus facilement du creuset contrairement à la configuration du creuset creux qui retarde la libération des volatiles.

Ces chercheurs mentionnent également que si la réaction volatiles-solide est significative, le creuset creux pourra entraîner une perte de masse inférieure à celle du creuset plat [8].

Par ailleurs, il est important de souligner que la DTG du creuset plat ne peut pas être exploitée à 400°C/min (élargissement du pic maximal – figure IV-4 c), faisant apparaitre une déconvolution. Par la suite de cette étude, seul le creuset creux est utilisé pour l'application de vitesses de chauffe élevées (ordre de 800°C/min).

Les résultats de ce travail montrent que la géométrie et la matière de fabrication du creuset ont un impact sur la décomposition de la cellulose. Ainsi les résultats obtenus durant cette étude pourront constituer une base de données expérimentale importante sur laquelle s'appuieront des études numériques.

IV.2.3.1.bEffet de la vitesse de chauffe

Il existe plusieurs travaux dans littérature qui ont étudié la pyrolyse de la cellulose en appliquant différentes vitesses de chauffe. Parmi ces recherches, citons les travaux d'Anca-

Couce et al. [9], de Yang et al. [10], Chen et al. [11] et Liang et al. [12]. Le tableau IV-4 présente ces travaux en indiquant les vitesses de chauffes qu'ils ont utilisées ainsi que les valeurs de T_{max} mesurées. Par ailleurs, les résultats des travaux de Sangaré et al. [13] (réalisés au sein de notre équipe) à des vitesses de chauffe plus élevées allant de 10 à 80°C/min sont également répertoriés.

Tableau IV-4 Travaux de la littérature sur la pyrolyse de la cellulose

Littérature	Anca-Couce et al. [9]	Yang et al. [10]	Chen et al. [11]	Liang et al. [12]	Sangaré et al. [13]			
Vitesse de chauffe (°C/min)	5	10	10	20	10	20	40	80
Type de creuset	creux en Al_2O_3	-	-	-	creux en Al_2O_3	creux en Al_2O_3	creux en Al_2O_3	creux en Pt/Ir
T_{max} (°C)	313	355	349	340	343	355	356	376

Dans ce tableau, nous pouvons observer deux valeurs extrêmes celle de 5°C/min et celle de 80°C/min. Le retrait de ces deux données permet de considérer les résultats comme homogène statistiquement avec une moyenne à 350,6 ± 6,7°C. Par conséquent il s'avère qu'en augmentant la vitesse de chauffe, T_{max} augmente (tableau IV-4).

Dans cette thèse, notre contribution réside dans l'exploration de l'effet de vitesses de chauffe élevées au-delà de 80°C/min (de l'ordre de 800°C/min), afin d'évaluer si on observe toujours les mêmes tendances trouvées à des systèmes de chauffage lents (tableau IV-4).. Ainsi nous avons retenues les vitesses suivantes : 50, 100, 200, 400 et 800°C/min.

La figure IV-5 présente les pertes de masse (TG) de la cellulose et leurs dérivés (DTG) en fonction de la température pour les 5 vitesses de chauffe étudiées dans ce travail. Quant aux données thermogravimétriques T_{max} et DTG_{max} elles sont présentées dans le tableau IV-5.

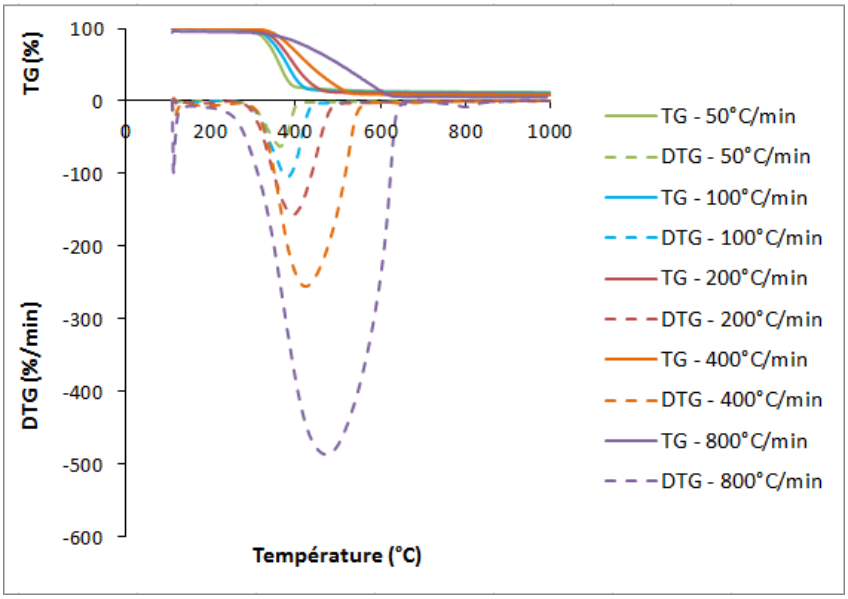


Figure IV-5 Courbes TG et DTG en fonction de la température de la pyrolyse de la cellulose à 50, 100, 200, 400 et 800°C/min

Tableau IV-5 Données relatives aux courbes TG et DTG de la pyrolyse de la cellulose à différentes vitesses de chauffe

Vitesse de chauffe (°C/min)	**T_{max}** (°C) *(erreur)*	**DTG_{max}** (%/min)
50	362 *(2)*	-62,68
100	380 *(2)*	-104,69
200	393 *(2)*	-156,59
400	421 *(2)*	-255,67
800	473 *(2)*	-487,23

La figure IV-5 et le tableau IV-5 confirment qu'avec des vitesses de chauffe croissantes la décomposition de la cellulose se déplace vers des températures plus élevées. T_{max} augmente de 362°C à 50°C/min jusqu'à 473°C à 800°C/min. Par ailleurs, la vitesse de dégradation est accélérée avec l'augmentation de la vitesse de chauffe, comme le montre la courbe DTG passant de 62,68 %/min à 487,23 %/min de 50 à 800°C/min, respectivement.

Ce phénomène peut être attribué à la réduction du temps de réaction à hautes vitesses de chauffe rendant ainsi la décomposition de la matière plus rapide [3]. Il peut également être dû aux limitations des transferts de chaleur et de masse, dues aux gradients de température existant dans l'échantillon. En effet, le transfert de chaleur à l'intérieur des particules de biomasse devient moins efficace avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. Ainsi la chaleur minimale requise pour la décomposition de l'ensemble de l'échantillon est atteinte plus tard à des températures plus élevées [13].

Nous nous sommes également attachés à étudier les effets de la vitesse de chauffe sur la distribution des produits ainsi que sur la composition de la phase gazeuse issue de la pyrolyse de la cellulose. Ces résultats sont présentés dans les tableaux IV-6 et IV-7.

Tableau IV-6 Rendements des produits issus de la pyrolyse de la cellulose à différentes vitesses de chauffe

Vitesse de chauffe (°C/min)	**Char** (%) *(erreur)*	**Goudrons** (%) *(erreur)*	**Gaz** (%) *(erreur)*
50	12,01 *(0,06)*	45,43 *(1,03)*	42,56 *(0,97)*
100	10,70 *(0,05)*	39,36 *(1,18)*	49,94 *(1,13)*
200	9,43 *(0,05)*	33,64 *(1,34)*	56,93 *(1,29)*
400	8,16 *(0,04)*	33,08 *(1,37)*	58,76 *(1,33)*
800	5,65 *(0,03)*	6,02 *(2,04)*	88,33 *(2,01)*

Le tableau IV-6 montre qu'avec l'augmentation de la vitesse de chauffe de 50°C/min jusqu'à 800°C/min, les rendements de char et de goudrons diminuent de 12,01 % et 45,43 % à 5,65 % et 6,02 %, respectivement. Quant au rendement du gaz, celui-ci passe de 42,56 % à 88,33 %. Ces résultats montrent qu'à des vitesses de chauffe élevées, les matières volatiles émises n'ont pas assez de temps pour se repolymériser ou se condenser pour former les goudrons et le char augmentant ainsi le rendement du gaz. Cela confirme également que pour une pyrolyse plus rapide (vitesse de chauffe élevée), on génère moins de char et de goudrons mais plus de gaz.

Tableau IV-7 Composition et pouvoir calorifique du gaz issu de la pyrolyse de la cellulose à différentes vitesses de chauffe

Vitesse de chauffe (°C/min)	**H_2** (%) *(erreur)*	**CH_4** (%) *(erreur)*	**CO** (%) *(erreur)*	**CO_2** (%) *(erreur)*	**H_2/CO** *(erreur)*	**PCI** (MJ/Nm^3) *(erreur)*	**PCI** (MJ/kg) *(erreur)*
50	30,47 *(0,69)*	7,74 *(0,18)*	51,45 *(1,17)*	10,34 *(0,23)*	0,59 *(0,01)*	12,54 *(0,28)*	5,69 *(0,13)*
100	28,23 *(0,64)*	9,92 *(0,23)*	54,57 *(1,24)*	7,28 *(0,17)*	0,52 *(0,01)*	13,47 *(0,31)*	7,23 *(0,16)*
200	27,94 *(0,63)*	10,68 *(0,24)*	54,47 *(1,24)*	6,91 *(0,16)*	0,51 *(0,01)*	13,71 *(0,31)*	8,42 *(0,19)*
400	31,83 *(0,72)*	10,44 *(0,24)*	51,95 *(1,18)*	5,78 *(0,13)*	0,61 *(0,01)*	13,72 *(0,31)*	9,22 *(0,21)*
800	44,54 *(1,01)*	2,28 *(0,05)*	51,75 *(1,17)*	1,44 *(0,03)*	0,86 *(0,02)*	12,14 *(0,28)*	14,52 *(0,33)*

Le PCI est rapporté en (MJ/kg) : correspondant à des MJ par kg d'échantillon initial

Selon le tableau IV-7, une tendance globale de variation de la composition de la phase gazeuse est observée en fonction de la vitesse de chauffe. La teneur en H_2 augmente de 30,47 % à 44,54 %, lorsque la vitesse de chauffe augmente de 50°C/min jusqu'à 800°C/min. Cependant, la teneur du CH_4 ainsi que celle du CO_2 diminuent de 7,74 % à 2,28 % et 10,34 % à 1,44 %, respectivement. Tandis que la teneur en CO parait invariable (ordre de 52 %).

Effectivement, à des vitesse de chauffe élevées, le milieu réactionnel passe plus rapidement à des températures élevées, ce qui favorise les réactions endothermiques [14]. Les

réactions de Boudouard (réaction R.I-5 du chapitre I), et de reformage de char (réaction R.I-6) sont ainsi favorisées, d'où l'augmentation des teneurs de H_2 et de CO et la diminution du CO_2 [14], [15]. En ce qui concerne le CH_4, en général il se produit à basses températures par la réaction exothermique de méthanation (réaction R.I-8). Cependant, à des températures élevées la direction endothermique des réactions de méthanation est favorisée. Ainsi la teneur de CH_4 diminue avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. Des tendances comparables sont présentes dans la littérature concernant l'effet de la vitesse de chauffe sur l'évolution de H_2, CH_4, CO et CO_2 : par exemple, dans les travaux de pyro-gazéification de bagasse d'agave et de cellulose de Sangaré et al. [14] et les travaux de pyrolyse de déchets forestier et de sciure de bois effectués par Waheed et al. [15].

La variation de la composition du gaz engendre évidemment des variations au niveau du ratio H_2/CO et du PCI.

En augmentant la vitesse de chauffe de 50 à 800°C/min, H_2/CO passe de 0,59 à 0,86. Par ailleurs, le PCI en MJ/Nm3 semble diminuer à 800°C/min. Cependant, lorsqu'il est ramené à la masse de la biomasse (en MJ/kg), celui-ci présente la valeur la plus élevée 14,52 MJ/kg à 800°C/min. Il est intéressant de rappeler que le rendement de gaz le plus élevé est obtenu à cette vitesse de chauffe. Ces tendances sont en accord avec les résultats des recherches antérieures [14], [16].

Afin de mieux comprendre les mécanismes de pyrolyse de la cellulose mais également l'évolution chimique du gaz, différentes voies de réaction chimique doivent être étudiée. L'identification et l'estimation d'intermédiaires sont ainsi cruciales.

Cette phase intermédiaire est principalement constituée d'anhydrosucres, de pyranes et de furanes [17]–[19]. Pour leurs quantifications, des techniques analytiques alternatives sont exploitées. Ces techniques utilisées sont présentées dans la section suivante.

IV.2.3.1.c Estimation des composés intermédiaires

A- Méthodologie

Différents appareils analytiques sont utilisés durant ce travail. Ils sont présentés ci-dessous et détaillés dans l'annexe C.3.

- Un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourrier (IRTF) permettant de quantifier le CO, CO_2, formaldéhyde, H_2O et les acides (tels que l'acide formique et l'acide acétique).
- Deux chromatographies en phase gazeuse (CPG) de la marque Shimadzu munies de détecteurs à ionisation de flamme (FID) et détecteurs de spectrométrie de masse (MS) pour l'identification avec différentes colonnes.
  La colonne en alumine (Al_2O_3/KCl) sépare les alcanes et les alcènes, tandis que la colonne DB1 permet d'observer les composés oxygénés (tels que l'éther, l'alcool, la cétone, … etc).
- Une CPG de la marque Varian munie d'un détecteur de conductivité thermique (TCD) pouvant quantifier l'O_2 et le H_2.

Ces techniques imposent un volume du gaz suffisant pour permettre une analyse complète.

Parallèlement, dans l'objectif d'étudier les grandeurs caractéristiques de la cinétique de ces réactions, il serait convenable de travailler à T constante.
Cela n'est cependant pas réalisable avec l'ATG non isotherme que nous utilisons dans ce travail. Au lieu d'analyser les gaz produits à des températures spécifiques, nous sommes contraints de les analyser à des gammes de températures (ΔT).

Ainsi, pour être le plus proche possible des conditions isothermes, ces intervalles doivent être les plus petits possibles. Nous avons fixé un ΔT de 25°C dans ce travail.

En outre, le programme de chauffe appliqué est une version modifiée de celui de la section IV.2.2. Les modifications sont présentées ci-dessous :

- L'azote est utilisé comme gaz vecteur (car l'argon peut interférer au niveau des résultats de la CPG-TCD en présentant un signal négatif). Son débit est fixé à 200 mL/min.
- Une vitesse de chauffe fixée à 80°C/min est appliquée sans étape de séchage préalable.
- La température finale de pyrolyse est fixée à 800°C.

Ainsi le volume récupéré durant le ΔT de 25°C est de 62,5 mL pour un temps de récupération de 18,75 s.
Le calcul suivant montre comment le volume récupéré et le temps de récupération des gaz ont été calculés :

$$\text{volume}_{\text{récupéré}} = \text{temps}_{\text{récupération}} \times \text{débit}_{N_2} = \frac{\Delta T}{\text{vitesse de chauffe}} \times \text{débit}_{N_2} = \frac{25}{80} \times 200 = 62{,}5\text{mL}$$

$$\text{avec temps}_{\text{récupération}} = \frac{\Delta T}{\text{vitesse de chauffe}} = \frac{25}{80} = 0{,}3125 \text{ min} = 18{,}75 \text{ s}$$

Ce protocole couvre ainsi la décomposition complète de la cellulose qui prend lieu entre 200 et 600°C où la T_{max} est de 372°C.

B- Campagne de mesure

La dégradation de la cellulose est décomposée en intervalles de (ΔT) de 25°C, de 225°C jusqu'à 575°C avec une vitesse de chauffe constante (80°C/min). Pour réaliser cette campagne, 14 expériences sont nécessaires (tableau IV-8) soit une expérience par intervalle ΔT (25°C). La campagne de mesures est représentée par des traits pointillés dans la figure IV-6.

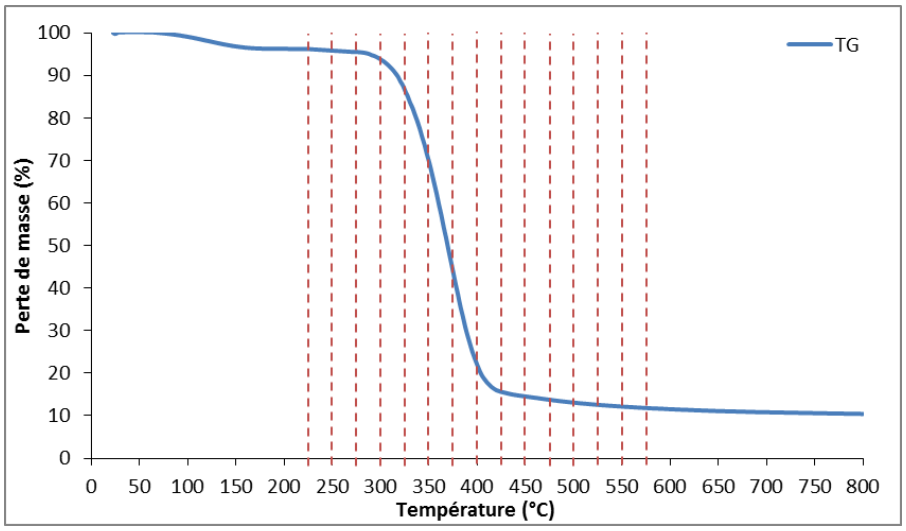


Figure IV-6 Perte de masse et intervalles de température étudiés au cours de la pyrolyse de la cellulose à 80°C/min

Tableau IV-8 Récapitulatif des conditions opératoires pour les 14 expériences

Expérience	**masse de cellulose** (mg)	**Débit de N_2** (mL/min)	**Vitesse de chauffe** (°C/min)	**T_1** (°C)	**T_2** (°C)	**Temps de récupération** (s)
1	50,22	200	80	225	250	18,75
2	50,57	200	80	250	275	18,75
3	50,15	200	80	275	300	18,75
4	49,82	200	80	300	325	18,75
5	49,52	200	80	325	350	18,75
6	50,20	200	80	350	375	18,75
7	49,57	200	80	375	400	18,75
8	49,47	200	80	400	425	18,75
9	49,93	200	80	425	450	18,75
10	49,11	200	80	450	475	18,75
11	49,24	200	80	475	500	18,75
12	48,8	200	80	500	525	18,75
13	49,35	200	80	525	550	18,75
14	50,04	200	80	550	575	18,75

*La récupération des gaz pour chaque expérience commence à T_1 et finit à T_2.

C- Etude de répétabilité et validation de la méthode

L'expérience 6 est répétée trois fois afin de vérifier la répétabilité des analyses ainsi que la prise en main du protocole. Les aires des pics en GC de quelques espèces majoritaires, leurs

moyennes et écarts type sont présentés dans le tableau IV-9 afin de déterminer un coefficient de variation (CV).

Les résultats du tableau IV-9 indiquent des valeurs d'aire répétables et acceptables malgré l'observation des valeurs de CV supérieures à 5 %.

Tableau IV-9 Évaluation de la répétabilité des analyses

Essai			1	2	3			
masse de cellulose (mg)			49,51	49,37	50,20			
Analyseur	**Temps de rét.** (min)	**Espèce**	**Aire des pics mesurées** (µV/min)			**Moyenne** (µV/min)	**Ecart-type** (µV/min)	**CV** (%)
Varian (TCD)	0,918	H_2	1,56	1,61	1,59	1,58	0,02	1,51
Shimadzu FID (Al_2O_3/KCl)	3,466	CH_4	2984103	3162055	2874428	3006863	145158	4,83
	3,744	C_2H_6	447137	474385	444681	455402	16486	3,62
	3,937	C_2H_4	4019980	4223887	3884339	4042736	170914	4,23
	18,703	C_6H_6	238750	271754	236694	249065	19673	6,07
Shimadzu FID (DB)	5,450	C_2H_4O	1029398	1126395	990465	1048753	70001	6,67
	8,207	Furan	410689	455695	407377	424588	26991	6,36
	6,130	Oxirane	216614	223814	207281	215903	8289	3,84
Analyseur	**Nombre d'onde** (cm^{-1})	**Espèce**	**Fractions molaires** (ppm)			**Moyenne** (ppm)	**Ecart-type** (ppm)	**CV** (%)
IRTF	1980-2250	CO	31757	33090	28071	30972	2600	8,39
	2200-2400	CO_2	9609	9464	9522	9532	73	0,76
	1741-1747	CH_2O	792	796	675	754	69	9,15

D- Résultats

Après avoir validé la méthode expérimentale en termes de répétabilité, la même méthodologie expérimentale est appliquée pour les 14 expériences présentées dans le tableau IV-8.

Une liste non exhaustive des espèces détectées est présentée dans le tableau IV-10.

Tableau IV-10 Liste non exhaustive des espèces détectées avec les différents appareils utilisés lors de la pyrolyse de la cellulose

Appareil	Espèce
Varian (TCD)	H_2
IRTF	CO, CO_2, Formaldéhyde, Acide formique, H_2O
Shimadzu FID (Al_2O_3/KCl)	méthane, éthane, éthylène, propane, propène, acétylène, allène, trans-2-butene, 1-butene, isobutene, cis-2-butene, propyne, 1,3-butadiene, benzène, toluène, cyclopentene, trans-2-pentene, 1-but-3-yne, cyclopentadiene,1-methylcyclopentadiene
Shimadzu FID (DB1)	acétaldéhyde, oxirane, acroléine, acétone, furane, methylvynilcétone, 2-methylfuran, 2-butanal

Les résultats de ces analyses révèlent la présence de certaines espèces telles que CO, CO_2, CH_4, acide formique, furane, acétaldéhyde, formaldéhyde, ...etc. Ces données sont en accord avec la littérature concernant la pyrolyse de la cellulose [17]–[19]. Toutefois, il est important de noter que certaines espèces comme le lévoglucosan et l'hydroxyméthylfural (HMF), considérées comme des molécules intermédiaires clés dans les modèles réactionnels proposés dans la littérature [17]–[19], ne sont pas détectées dans cette étude. Ce manque de détection peut être attribué soit à la condensation de ces produits entre la sortie du réacteur et l'analyseur, soit aux différences dans les conditions expérimentales utilisées ou bien des dispositifs d'analyses qui ne sont pas suffisamment sensibles pour les détecter.

Par ailleurs, la plupart des espèces détectées dans cette étude, présentent toutes des tendances d'évolution similaires en fonction de la température. Elles atteignent toutes leurs valeurs maximales aux alentours des intervalles (350-375°C et 375-400°C). C'est dans cette plage de températures que la décomposition de la cellulose est maximale (rappelons DTG_{max} à T_{max} = 372°C). Seules les tendances des espèces majoritaires (CO, H_2, CO_2, CH_4, éthylène, formaldéhyde, acétaldéhyde et benzène) sont présentées dans la figure IV-7 qui suit.

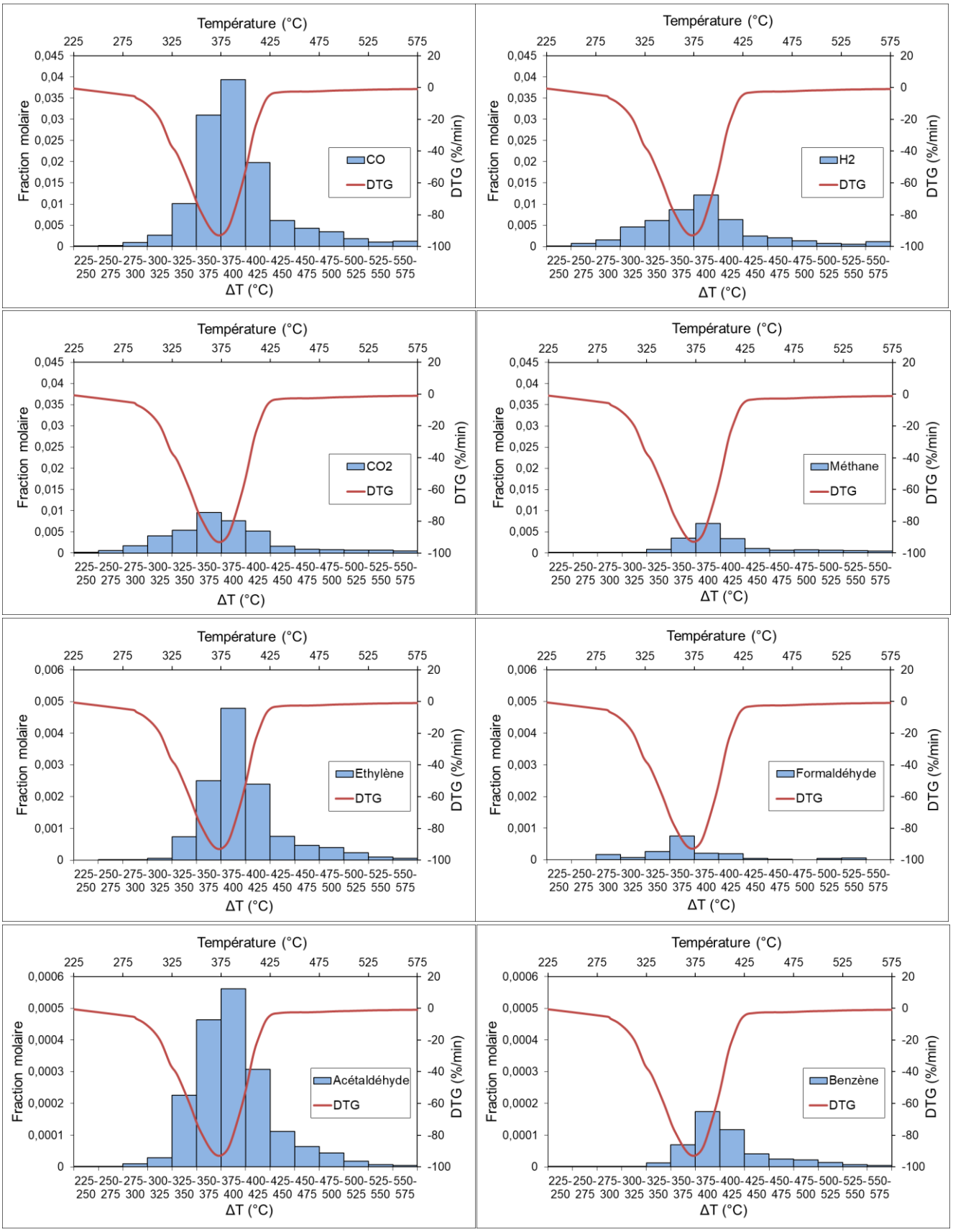


Figure IV-7 Evolution des espèces majoritaires en fonction de T (°C) durant la pyrolyse de la cellulose

En revanche, parmi les espèces trouvées, l'O_2 ainsi que de l'H_2O sont détectées. Des tests à blanc sont réalisés. En d'autres termes, le contenu du sac est analysé dans les mêmes conditions opératoires mais sans cellulose. Cette procédure consiste à faire circuler le même débit d'azote dans le dispositif de l'ATG et de récupérer le gaz avec le même emplacement de sac, mais avec des temps de récupération variable.

La figure IV-8 montre l'évolution de la fraction molaire d'O_2 en fonction du temps de récupération du gaz.

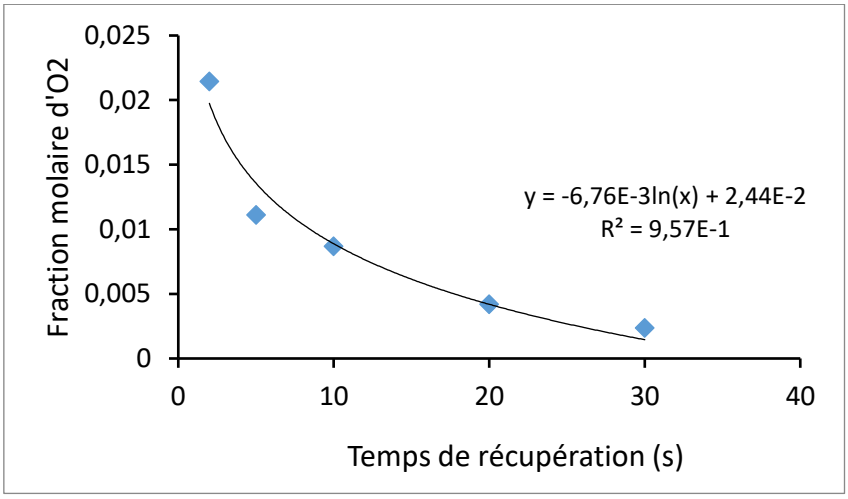


Figure IV-8 Evolution d'O_2 en fonction du temps de récupération

La fraction molaire d'O_2 diminue avec l'augmentation du temps de récupération ce qui est principalement dû à la dilution par l'azote. Ce résultat prouve désormais la présence d'un résidu d'air dans le système. Cependant, avant chaque expérience, le four de l'ATG est purgé (par l'azote) et le sac d'échantillonnage est vidé. Ce qui montre que le résidu d'air semble provenir de la ligne de transfert entre le four et le sac.

La figure IV-9 montre le branchement du sac en sortie de l'ATG. Lors du balayage à l'azote, V1 et V2 sont d'abord ouvertes tandis que V3 est fermée. Cependant lors de la récupération des gaz, V1 est fermée et V3 est ouverte. Par conséquent, l'air résiduel peut provenir plus précisément du segment entre V2 et V3 qui peut être insuffisamment purgé.

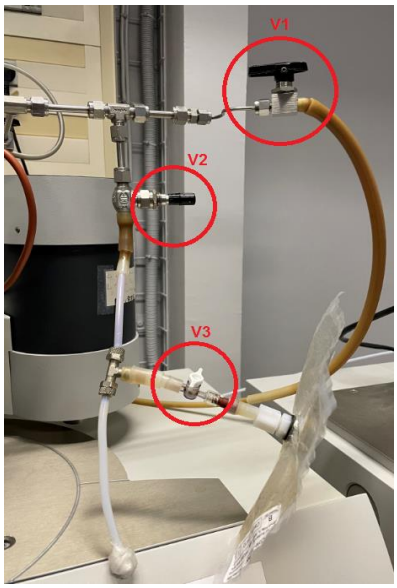


Figure IV-9 Montage expérimental du branchement du sac

Finalement cette tentative exploratoire de caractériser la phase gazeuse produite durant la pyrolyse de la cellulose permet de détecter diverses espèces intermédiaires importantes. Mais la présence d'un résidu d'air au niveau du sac et de la ligne de transfert introduit une erreur non négligeable sur les concentrations des espèces identifiées, compliquant l'exploitation ultérieure de ces résultats. Cependant, bien que ces derniers n'aient pas été concluants, ils ont fourni des informations intéressantes et ont montré que cette méthodologie expérimentale peut être utilisée dans des études futures.

Après avoir étudié la pyrolyse de la cellulose, nous nous sommes également intéressés à sa gazéification. Un focus particulier sur l'effet du ratio ER sur le procédé est porté dans le paragraphe suivant.

IV.2.3.2 Gazéification de la cellulose

IV.2.3.2.a Effet du ratio ER

ER est un paramètre important dans la gazéification de la biomasse car il présente un impact sur la composition du gaz produit. La figure IV-10 illustre l'évolution des gaz produits en fonction de l'ER [20]. Cette figure montre qu'un ER aux alentours de 0,1 et 0,25 permet de produire un gaz plus riche en H_2 et CO. Au-delà de ces valeurs, l'augmentation d'ER entraîne la diminution de H_2, CO et CH_4 et l'augmentation du CO_2 diminuant ainsi le pouvoir calorifique du gaz produit.

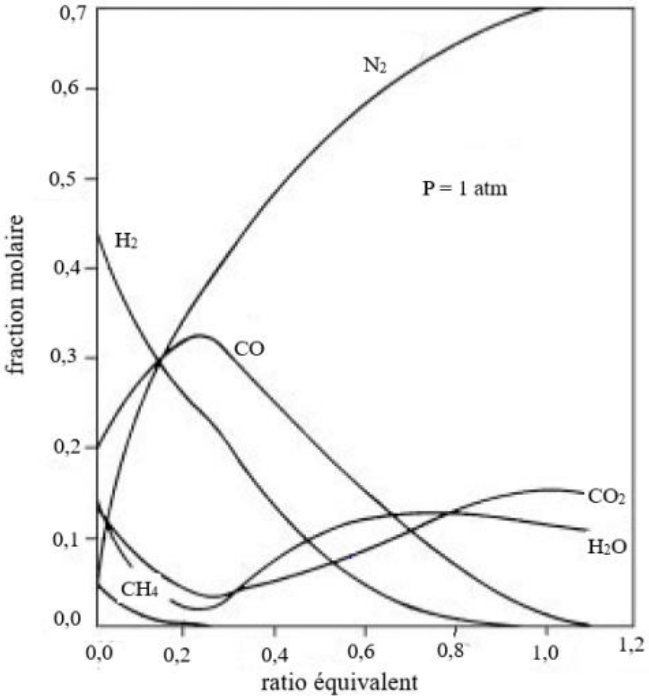


Figure IV-10 Evolution des gaz en fonction du ratio ER [20]

Dans ce travail, l'effet d'ER sur la gazéification de la cellulose est étudié. Son impact sur les rendements des produits ainsi que sur la composition du gaz est également présenté. D'ailleurs, dans cette étude, nous nous sommes intéressés à étudier l'évolution des gaz en fonction du ratio ER afin de confirmer les tendances observées dans la figure IV-10. Cinq valeurs d'ER allant de 0 (cas de la pyrolyse) à 0,4 sont ainsi appliquées. Le but est alors d'étudier l'évolution des gaz dans ce domaine et de déterminer la valeur optimale du ratio ER pour produire un gaz avec le pouvoir calorifique le plus élevé.

La figure IV-11 représente les pertes de masses de la gazéification de la cellulose aux cinq valeurs du ratio ER (0, 0,1, 0,2, 0,3 et 0,4). Ces expériences sont effectuées selon le programme (section IV.2.2) avec une vitesse de chauffe de 100°C/min.

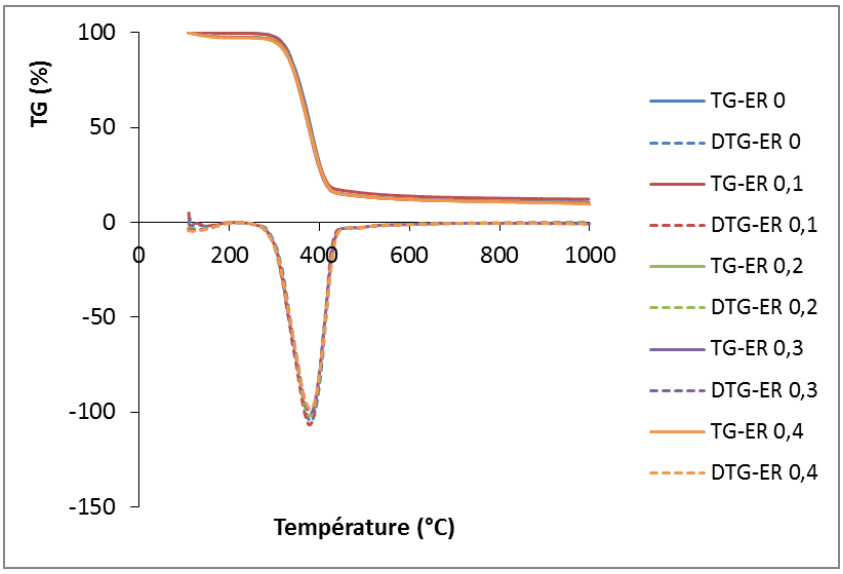


Figure IV-11 Courbes TG et DTG en fonction de la température de la gazéification de la cellulose à différents ER

Tableau IV-11 Données relatives aux courbes TG et DTG de la gazéification de la cellulose à différents ER

ER	**T_{max}** (°C) *(erreur)*	**DTG_{max}** (%/min)
0	380 *(2)*	-104,69
0,1	378 *(2)*	-106,62
0,2	380 *(2)*	-101,95
0,3	380 *(2)*	-100,62
0,4	380 *(2)*	-98,40

Pour l'ensemble de ces mesures, une superposition des courbes TG et DTG (figure IV-11) est observée quel que soit l'ER utilisé. Cette similitude est montrée également grâce aux valeurs semblables de T_{max} (tableau IV-11). DTG_{max} diminue légèrement à des ER élevés. Par conséquent, on peut présumer que l'ER n'a pas d'effet significatif sur la température de décomposition de la cellulose.

Cependant ER influence la distribution des produits ainsi que la composition de la phase gazeuse. Les résultats correspondants sont présentés dans les tableaux IV-12 et IV-13.

Tableau IV-12 Rendements des produits issus de la gazéification de la cellulose pour différents ER

ER	**Char** (%) *(erreur)*	**Goudrons** (%) *(erreur)*	**Gaz** (%) *(erreur)*
0	10,70 *(0,05)*	39,36 *(1,18)*	49,94 *(1,13)*
0,1	12,24 *(0,06)*	37,06 *(1,21)*	50,70 *(1,15)*
0,2	10,13 *(0,05)*	34,36 *(1,31)*	55,52 *(1,26)*
0,3	9,93 *(0,05)*	32,09 *(1,37)*	57,98 *(1,32)*
0,4	9,72 *(0,05)*	26,88 *(1,49)*	63,40 *(1,44)*

Il s'avère qu'en augmentant l'ER de 0 (cas d'une pyrolyse) à 0,4, le rendement du char reste dans le même ordre de grandeur (aux alentours de 10 %). Celui des goudrons diminue (de 39,36 % à 26,88 %), tandis que celui du gaz augmente (de 49,94 % à 63,40 %). Ces résultats sont comparables aux tendances trouvées dans la littérature qui relient l'enrichissement en oxygène (agent oxydant) avec les variations observées. Dong et al. [6] ont comparé la pyrolyse et la gazéification de déchets municipaux. Ils ont montré qu'en augmentant l'ER de 0 à 0,8, le rendement des gaz de synthèse augmente d'environ 39 %, tandis que la quantité de goudrons diminue fortement de 11,0 % à 0,6 %. De même, Niu et al. [16] ont trouvé que le rendement des goudrons diminue de 20 % et celui des gaz augmente lorsque le ER passe de 0,14 à 0,28 durant la gazéification de déchets municipaux. En effet, l'oxygène affecte les équilibres chimiques en favorisant les réactions d'oxydations des matières émises par l'échantillon. Cela engendre ainsi l'augmentation de la formation des gaz et la diminution des goudrons [6].

L'augmentation d'ER durant la gazéification révèle un impact au niveau de la composition du gaz produit comme le montre le tableau IV-13.

Tableau IV-13 Composition et pouvoir calorifique du gaz issu de la gazéification de la cellulose pour différents ER

ER	**H_2** (%) *(erreur)*	**CH_4** (%) *(erreur)*	**CO** (%) *(erreur)*	**CO_2** (%) *(erreur)*	**H_2/CO** *(erreur)*	**PCI** (MJ/Nm^3) *(erreur)*	**PCI** (MJ/kg) *(erreur)*
0	28,23 *(0,64)*	9,92 *(0,23)*	54,57 *(1,24)*	7,28 *(0,17)*	0,52 *(0,01)*	13,47 *(0,31)*	7,23 *(0,16)*
0,1	25,08 *(0,57)*	9,60 *(0,22)*	55,81 *(1,27)*	9,51 *(0,22)*	0,45 *(0,01)*	13,18 *(0,30)*	6,78 *(0,15)*
0,2	15,22 *(0,35)*	9,96 *(0,23)*	53,28 *(1,21)*	21,54 *(0,49)*	0,29 *(0,01)*	11,92 *(0,27)*	5,28 *(0,13)*
0,3	14,54 *(0,33)*	9,02 *(0,20)*	46,82 *(1,06)*	29,62 *(0,67)*	0,31 *(0,01)*	10,70 *(0,24)*	4,93 *(0,11)*
0,4	12,11 *(0,27)*	8,88 *(0,20)*	45,32 *(1,03)*	33,69 *(0,76)*	0,27 *(0,01)*	10,20 *(0,23)*	4,91 *(0,11)*

En effet, lors de la gazéification, au fur et à mesure que l'ER augmente, les teneurs en H_2, CH_4 et CO diminuent alors que celle du CO_2 augmente. L'H_2 diminue de 28,23 à 12,11 %, le CH_4 diminue de 9,92 à 8,88 % et le CO diminue de 54,57 à 45,32 % quand ER est passé de 0 à 0,4. En revanche, le CO_2 augmente de 7,28 à 33,69 %. Ces résultats sont cohérents avec les évolutions des gaz illustrées dans la figure IV-10 [20] et sont en accord avec les travaux de Dong et al. [6] et Niu et al. [16]. En effet, la présence d'oxygène favorise les réactions d'oxydation (réactions R.I-2, R.I-3 et R.I-4 du chapitre I), engendrant du CO_2 et du H_2O [6], [14]. Par ailleurs, la teneur en CH_4 diminue dû au sens endothermique de réaction de méthanation (réaction R.I-8) favorisées par la chaleur dégagée des réactions d'oxydation.

En outre, H_2/CO et le PCI du gaz diminuent de 0,52 à 0,27 et de 7,23 à 4,91 MJ/kg, respectivement quand ER augmente de 0 à 0,4. Cette diminution peut être attribuée à la

réduction des teneurs des gaz combustibles (H_2, CO et CH_4) en raison de leur oxydation [6], [16].

Par ailleurs, ces deux propriétés du gaz ont présenté des valeurs maximales de 0,45 et 6,78 MJ/kg, respectivement, avec un ER=0,1 lors des essais de gazéification. Par conséquent le choix d'ER pour les expériences de gazéification dans le reste de la thèse a été fixé à 0,1.

IV.2.4 Résumé de la partie A du chapitre IV

La première partie de ce chapitre a été consacrée à une étude préliminaire des processus de pyrolyse et de gazéification utilisant la cellulose comme matière première. Le dispositif et le protocole expérimental utilisé dans cette thèse ont été présentés. La pyrolyse et la gazéification ont été étudiées par un couplage ATG-µGC durant lesquelles l'effet de divers paramètres, tels que la vitesse de chauffe, le creuset et les rapports d'équivalence sur ces procédés a été étudié.

Il a été démontré que la géométrie et la matière de fabrication du creuset ont un impact sur la décomposition thermique de la cellulose. Nous avons pu ainsi sélectionner parmi les creusets testés celui en Pt/Ir et avec une géométrie creuse pour pouvoir l'utiliser dans le four à haute vitesse (jusqu'à 800°C/min). Ce four a été utilisé dans le but de simuler des conditions de chauffage réalistes.

L'effet de la vitesse de chauffe a également été étudié. Celle-ci a impacté non seulement le comportement thermique de l'échantillon et son décalage vers des températures plus élevées, mais aussi sur la distribution des produits. Globalement, le rendement du gaz a augmenté mais celui du char et des goudrons a diminué. La composition de la phase gazeuse produite a été aussi influencée, car les teneurs en H_2 et CO ont augmenté alors que celles en CO_2 et CH_4 ont diminué. Cela a entraîné des variations au niveau de H_2/CO et du PCI qui ont augmenté aux vitesses de chauffe élevées jusqu'à 800°C/min.

Par ailleurs, afin de comprendre le jeu mécanistique des réactions chimiques durant la pyrolyse, une méthodologie expérimentale a été mise en place avec différentes techniques analytiques (CPG, IRTF, GC-MS) pouvant identifier et quantifier les produits gazeux non détectés avec la µGC. Des espèces majeures (exemple CO, CH_4, acétaldéhyde, formaldéhyde) ont été identifiées et quantifiées, mais d'autres espèces telles que l'HMF et le lévoglucosan n'ont pas été détectées. Ces dernières sont considérées par contre comme des intermédiaires importants lors de la décomposition de la cellulose. Par ailleurs, il convient de noter que de l'O_2 et de l'H_2O ont également été trouvés, compliquant l'exploitation de ces résultats. Mais cette méthodologie est une ouverture pour des recherches futures.

Finalement, le paramètre du rapport d'équivalence ER a été introduit lors de l'étude de la gazéification. Son effet sur les pertes de masses de la cellulose s'est avéré sans effet significatif alors qu'il a été observé sur la distribution des produits et sur la composition des gaz. Des bas ER ont généré le moins de gaz mais qui présente la teneur en H_2, le ratio H_2/CO et le PCI les plus élevés. Ainsi le choix de ER pour les expériences de gazéification a été fixé à 0,1 dans le reste de la thèse.

Ce travail a constitué une base d'informations sur laquelle nous nous sommes appuyés afin de déterminer le protocole expérimental adéquat pour l'étude du potentiel énergétique des hydrochars par pyrolyse et gazéification qui est présentée dans la partie B de ce chapitre IV.

La deuxième partie de ce chapitre, vise alors à étudier des hydrochars produits à deux sévérités différentes. D’abord, une étude cinétique de la pyrolyse de ces hydrochars est menée. Ensuite les effets des conditions opératoires telles que la vitesse de chauffe, la nature de l'atmosphère réactive et la sévérité de l'HTC sur les rendements des produits et la composition du syngas obtenu sont étudiés.

IV.3 Partie B : Etude du potentiel énergétique des hydrochars de sous-produits agricoles

IV.3.1 Objectif

Le couplage de l'HTC avec la pyrolyse et la gazéification, abordé dans le chapitre I, est une option intéressante permettant de convertir les hydrochars, en gaz synthétiques riches en H_2, CO et CH_4. Divers travaux ont été présentés dans la section H de I.3.2.2.c de ce chapitre I pour montrer l'effet de l'HTC sur ces deux procédés et sur leurs produits.

L'objectif de cette section est d'étudier ce couplage et d'analyser l'effet des conditions opératoires sur le comportement des hydrochars et les caractéristiques des produits.

La pyrolyse et la gazéification sont étudiées par l'ATG couplée à la µGC hors-ligne, comme détaillé dans la section IV.2.2 de ce chapitre IV.

Les hydrochars des GO et de l'AB étudiés dans cette partie ont été sélectionnés grâce au plan Doehlert appliqué dans le chapitre III. En effet, nous avons choisi les hydrochars présentant la plus faible (~20 %) et la plus forte (~35 %) teneur en carbone fixe. Ils sont produits à deux sévérités différentes (SF) : ceux qui sont générés à 180°C – 30 min (SF = 0,10) représentés par HC1 et à 250°C – 30 min (SF = 0,28) représentés par HC2. L'effet de la sévérité de l'HTC sur la pyrolyse et la gazéification est ainsi étudié.

Le tableau IV-14 montre la caractérisation des hydrochars étudiés ainsi que celle des biomasses brutes.

Tableau IV-14 Analyse immédiate, composition élémentaire et chimique, et pouvoir calorifique supérieur des hydrochars HC1 et HC2 et leurs biomasses brutes

	GO	**HC1GO**	**HC2GO**	**AB**	**HC1AB**	**HC2AB**
Numéro d'échantillon	1	2	3	4	5	6
Sévérité (SF)	-	0,10	0,28	-	0,10	0,28
Analyse Immédiate (%)						
TH	7,7	3,9	1,6	5,0	4,5	2,5
MV	66,7	67,3	56,9	77,9	73,7	59,4
CF	16,6	26,4	36,1	13,4	17,3	33,9
Cendres	9,0	2,4	5,4	3,8	4,2	4,2
Analyse ultime (%)						
C	46,8	53,7	62,7	38,0	43,0	54,4
H	5,4	5,8	5,6	4,1	5,2	4,9
N	2,3	2,3	1,7	0,6	0,4	0,3
O^*	44,4	37,2	29,1	56,1	52,0	40,3
S	1,0	1,0	0,9	-	-	-
C/O	1,1	1,4	2,2	0,7	0,8	1,3
PCS (MJ/kg)	20,3	21,1	25,6	16,8	18,1	23,2
Composition chimique (%)						
Extractibles	5,9	-	-	1,4	-	-
Hémicellulose	46,8	-	-	43,8	-	-
Cellulose	16,8	-	-	40,7	-	-
Lignine	30,5	-	-	14,2	-	-

Ce travail traite en premier lieu l'étude cinétique de la pyrolyse des hydrochars et procède ensuite à la caractérisation de la phase gazeuse issue de ces deux procédés.

IV.3.2 Etude cinétique de la pyrolyse des hydrochars

IV.3.2.1 Contexte

Rappelons que l'hydrochar est considéré un matériau combustible avec une teneur élevée en carbone. Il est plus efficace en termes de densité énergétique par rapport à son précurseur. Cependant, la qualité de ce solide en tant que combustible dépend de sa structure carbonée (char primaire et secondaire) [21], [22]. Dans ce contexte, il est primordial de comprendre les mécanismes et les paramètres cinétiques liés à la pyrolyse qui représente une étape clé dans les procédés de conversion thermochimique (combustion et gazéification) [23]. En effet, la pyrolyse représente l'une des phases du procédé de gazéification ayant lieu dans le gazéifieur. Ainsi la compréhension de la cinétique de pyrolyse est importante pour la conception du procédé, l'évaluation de sa faisabilité et son intégration à l'échelle industrielle [24], [25].

Pour déterminer les paramètres cinétiques de la pyrolyse, l'approche d'ajustement de modèle et les méthodes isoconversionnelles peuvent être utilisées. Les méthodes isoconversionnelles ont été conçues pour déterminer la variation des paramètres cinétiques d'Arrhenius en fonction de la conversion de l'échantillon [26]. Elles permettent ainsi d'estimer les paramètres cinétiques pour des valeurs de conversion spécifiques, contrairement aux méthodes d'ajustement de modèle qui tiennent compte de la perte de masse totale [26]. De plus, l'approche d'ajustement peut être utilisée pour les cas isothermes et non isothermes, mais dans les cas non isothermes, il est très probable qu'elle génère des valeurs erronées des paramètres cinétiques [27]. Par conséquent, le Comité International pour l'Analyse Thermique et la Calorimétrie (ICTAC) recommande l'utilisation de l'approche isoconversionnelle dans les conditions non isothermes [28], [29].

En ce qui concerne les paramètres cinétiques de la pyrolyse des hydrochars, ils sont rarement disponibles dans la littérature.

Olszewski et al. [30] ont étudié la cinétique de la pyrolyse des drêches de brasserie brutes et celles traitées par HTC en utilisant la méthode isoconversionnelle Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). Ils ont effectué des mesures dans un intervalle de températures entre 105°C et 800°C en appliquant 4 vitesses de chauffe (5, 10, 20 et 40°C/min). Ils ont trouvé que les énergies d'activation des hydrochars sont inférieures à celles de leur matière première correspondante. Li et al [31] ont comparé les paramètres cinétiques (énergie d'activation et facteur pré-exponentiel) de la sciure de bois de pin et trois hydrochars correspondants produits à 220, 240 et 260°C. Ils ont rapporté que les hydrochars ont présenté des énergies d'activation supérieures à celle de la sciure de bois de pin. Ils ont également constaté que l'énergie d'activation ainsi que le facteur pré-exponentiel ont augmenté en fonction de la sévérité de l'HTC. De plus, les résultats de Wang et al. [32] ont démontré que l'utilisation de l'HTC réduit l'énergie d'activation de la pyrolyse du digestat des déchets agricoles. Pour parvenir à cette conclusion, ces chercheurs ont utilisé des modèles cinétiques isoconversionnels, notamment les méthodes de Friedman, KAS et Ozawa-Flynn-Wall (FWO). Au cours de leur étude, ils ont soumis les échantillons à une analyse thermogravimétrique, en les chauffant jusqu'à 900°C avec des vitesses de chauffage

de 10, 15 et 20°C/min. De plus, ils ont également évalué les propriétés thermodynamiques de la pyrolyse des hydrochars.

Les méthodes cinétiques appliquées dans ces études cinétiques sont des modèles isoconversionnels. Par ailleurs, l'ICTAC recommande qu'il est préférable de commencer l'étude cinétique à une vitesse de chauffe de référence afin d'évaluer par la suite la qualité des données à des basses vitesse de chauffe plus élevées [28]. En revanche, il est intéressant de mentionner que Fonseca et al. [26] ont souligné que l'approche des modèles isoconversionnels peut être appliquée à des vitesses de chauffe élevées lorsque la détermination cinétique est impraticable. D'ailleurs Jayaraman et al. [2], [33] ont étudié la pyrolyse et la gazéification du charbon et des résidus de bagasse de canne à sucre. Ils ont appliqué les méthodes FWO, KAS et Friedman aux données thermogravimétriques obtenues à des vitesses de chauffe jusqu'à 1000°C/min. Ils ont fourni l'évolution de l'énergie d'activation sur l'ensemble du domaine de conversion (α) ($0,1<\alpha<0,9$) avec une régression linéaire acceptable (valeurs de R^2 élevées), démontrant la validité des paramètres cinétiques estimés.

Par conséquent ce travail propose l'étude cinétique de la pyrolyse des hydrochars des GO et de l'AB par ATG, afin de quantifier l'effet de l'HTC. L'originalité de ce travail est d'appliquer des vitesses de chauffe élevées (100, 400 et 800 °C/min) et d'évaluer la pertinence des méthodes isoconversionnelles pour la détermination des paramètres cinétiques. Cette étude cible ainsi d'étendre les bases de données expérimentales pour la thermo-cinétique de différents types de biomasse, qui est difficile à trouver dans les travaux précédents spécifiquement pour cet ordre élevé de grandeur de vitesses de chauffe.

Les modèles isoconersionnels appliqués par la suite sont FWO, KAS et Friedman. Ils sont utilisés pour l'estimation des paramètres cinétiques de la pyrolyse. La faisabilité thermodynamique du procédé est également étudiée en se basant sur les variations de l'énergie de Gibbs, l'enthalpie et l'entropie (ΔG, ΔH and ΔS, respectivement). La théorie de cette approche est présentée dans le paragraphe suivant.

IV.3.2.2 Etude théorique

Pendant la pyrolyse, la biomasse se décompose selon la réaction globale illustrée ci-dessous. La matière première est convertie ainsi en ses produits (solides, goudron et gaz) sous l'effet de l'augmentation de la température dans un environnement inerte.

Biomasse → Produits

La cinétique de la pyrolyse de la biomasse est basée sur une conversion hétérogène (phases solide, liquide et gazeuse) selon l'équation d'Arrhenius [13], [34]. Le taux de décomposition du matériau est exprimé en fonction de la température (T) et du taux de conversion du matériau (α), présenté dans l'équation E.IV-3.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T).f(\alpha) \qquad \text{(E.IV-3)}$$

Le taux de conversion α est calculé par l'équation E.IV-4.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \qquad \text{(E.IV-4)}$$

Où m_0 est la masse initiale, m_t est la masse au temps (t) et la température (T), et m_∞ est la masse de l'échantillon à la fin de la réaction.
k(T) est défini par l'équation d'Arrhenius (équation E.IV-5)

$$k(T) = A.e^{\frac{-E}{RT}} \quad \text{(E.IV-5)}$$

Où A est le facteur pré-exponentiel (min^{-1}), E est l'énergie d'activation (J/mol), R est la constante des gaz parfaits (8,314J/mol.K) et T est la température en (K).
La dérivée de α en fonction du temps peut être exprimée par l'équation E.IV-6

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta\frac{d\alpha}{dT} = k(T).f(\alpha) \quad \text{(E.IV-6)}$$

Où β est la vitesse de chauffe en (K/min).

En remplaçant l'équation E.IV-5 dans l'équation E.IV-6, on obtient l'équation E.IV-7

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta\frac{d\alpha}{dT} = A.e^{\frac{-Ea}{RT}}.f(\alpha) \quad \text{(E.IV-7)}$$

L'intégrale de l'équation E.IV-7 pour une vitesse de chauffe constante est donnée par l'équation E.IV-8

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T} e^{\frac{-Ea}{RT}}dT \quad \text{(E.IV-8)}$$

Où g(α) est la forme intégrale de f(α).

Généralement, les paramètres cinétiques Ea et A sont obtenus en utilisant soit la forme intégrale soit la forme différentielle de la série d'équations présentées ci-dessus (équation E.IV-6 et équation E.IV-7). L'approche utilisée pour estimer Ea et A est présentée dans la section suivante.

IV.3.2.2.a Modèles isoconversionnels

Dans cette étude, trois méthodes isoconverionnelles sont utilisées : la méthode Flynn–Wall–Ozawa (FWO) (équation E.IV-9), la méthode Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (équation E.IV-10) et la méthode différentielle Friedman (équation E.IV-11). Ces méthodes ont été détaillées dans des travaux précédents [2], [13], [35].

A. Méthode de FWO (intégration)

Cette méthode est dérivée de l'intégrale de l'équation E.IV-7 à l'aide de l'approximation linéaire de Doyle. Elle est exprimée par l'équation E.IV-9.

$$\ln\beta = \ln\frac{AEa}{Rg(\alpha)} - 5{,}331 - 1{,}052\frac{Ea}{RT} \quad \text{(E.IV-9)}$$

Ea est estimée à partir de la pente de la droite de tendance tracée pour ln(β) en fonction de 1/T.

B. Méthode de KAS (intégration)

Cette méthode est exprimée par l'équation E.IV-10 suivante. Elle est également obtenue en intégrant l'équation E.IV-7.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\frac{AR}{Eag(\alpha)} - \frac{Ea}{RT} \quad \text{(E.IV-10)}$$

Ea est estimée à partir de la pente de la droite de tendance tracée pour $\ln(\beta/T^2)$ en fonction de 1/T.

C. Méthode de Friedman (différentielle)

Cette méthode est exprimée par une relation obtenue en dérivant l'équation E.IV-7. Elle est présentée comme suit (équation E.IV-11).

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\beta\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left[Af(\alpha)\right] - \frac{Ea}{RT} \quad \text{(E.IV-11)}$$

La pente de la droite de tendance pour la courbe $\ln(\beta.d\alpha/dT)$ par rapport à 1/T donne Ea.

IV.3.2.2.bDétermination du facteur pré-exponentiel A (s^{-1})

Les méthodes isoconversionnelles présentées dans la section précédente permettent d'estimer Ea en fonction de α. Cependant, la valeur de A estimée par ces méthodes n'est pas représentative. Ces dernières peuvent donner une très large gamme de valeurs de A pour un petit domaine de conversion, ce qui rend difficile leur interprétation physique [13], [34]. Ainsi la méthode normalisée (ASTM E698-18) [13], [36] basée sur l'approche de Kissinger est plus adaptée et donc appliquée.

L'équation de Kissinger est présentée ci-dessous (équation E.IV-12).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2_{max,i}}\right) = \ln\frac{AR}{Ea_i g(\alpha)} - \frac{Ea_i}{RT_{max,i}} \quad \text{(E.IV-12)}$$

Où $T_{max,i}$ est la température à laquelle la perte de masse est maximale (DTG_{max}) pour une β donnée. Ea_i est déterminée par les méthodes isoconversionnelles à différents α.

En réarrangeant l'équation E.IV-12, le facteur A est calculé par l'équation E.IV-13.

$$A = \frac{\beta Ea_i e^{\left(\frac{Ea_i}{RT_{max,i}}\right)}}{RT^2_{max,i}} \quad \text{(E.IV-13)}$$

Les propriétés thermodynamiques sont également déterminées en termes de variation de l'énergie libre de Gibbs, de l'enthalpie et de l'entropie (ΔG, ΔH et ΔS, respectivement).

IV.3.2.2.c Analyse thermodynamique

L'estimation des paramètres thermodynamiques permet de mieux comprendre la spontanéité et l'ampleur de l'échange d'énergie durant la pyrolyse. Ces valeurs sont également utiles pour évaluer la faisabilité du procédé et le développement de ses applications à l'échelle industrielle. En effet, l'analyse thermodynamique est souvent considérée comme une extension de l'évaluation cinétique, car elle permet d'obtenir un aperçu des exigences énergétiques de la pyrolyse, qui sont importantes pour la conception d'un réacteur à grande échelle [36], [37].

Ainsi, ΔG, ΔH et ΔS sont estimés en remplaçant les valeurs moyennes Ea (cf. section C de IV.3.2.3.b) et A dans les équations suivantes (équations E.IV-14, E.IV-15 et E.IV-16).

$$\Delta G = Ea + RT_{max} \ln\left(\frac{k_B T_{max}}{hA}\right) \quad \text{(E.IV-14)}$$

$$\Delta H = Ea - RT \quad \text{(E.IV-15)}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_{max}} \quad \text{(E.IV-16)}$$

Où h et k_B sont la constante de Planck (6,626 x 10^{-34}J.s) et la constante de Boltzmann (1,381 x 10^{-23}J/K), respectivement. T dans l'équation E.IV-14 indique la température à chaque taux de conversion α.

Microsoft Excel est utilisé pour effectuer tous les calculs.

IV.3.2.3 Résultats

IV.3.2.3.a Comportement thermique

Les pertes de masses ainsi que les DTG de chaque matrice à différentes vitesses de chauffe sont présentées dans la figure IV-12. Pour une meilleure visibilité, les profiles ont été tracés en fonction d'un ratio standardisé de temps (t/t_{final}) sur le même graphique. Les températures caractéristiques T_i, T_{max} et T_f de la pyrolyse sont également déterminées afin d'évaluer le comportement thermique des échantillons. Elles sont présentées dans le tableau IV-15.

La variation de ces températures en fonction de la vitesse de chauffe est étudiée selon l'équation E.IV-17.

$$\Delta T_{100}^{800} = \frac{T^{800} - T^{100}}{T^{100}} \times 100 \quad \text{(E.IV-17)}$$

La zone de réactivité de chaque échantillon, exprimée par la différence entre T_f et T_i, est également étudiée pour évaluer son comportement de dégradation thermique. Cette plage de température délimite la dégradation thermique du matériau. Rappelons que ces températures caractéristiques ont été détaillées dans la section IV.2.1 de ce chapitre.

Deux observations principales sont faites dans cette section concernant l'effet de 1) la vitesse de chauffe et 2) la sévérité de l'HTC sur le comportement des hydrochars.

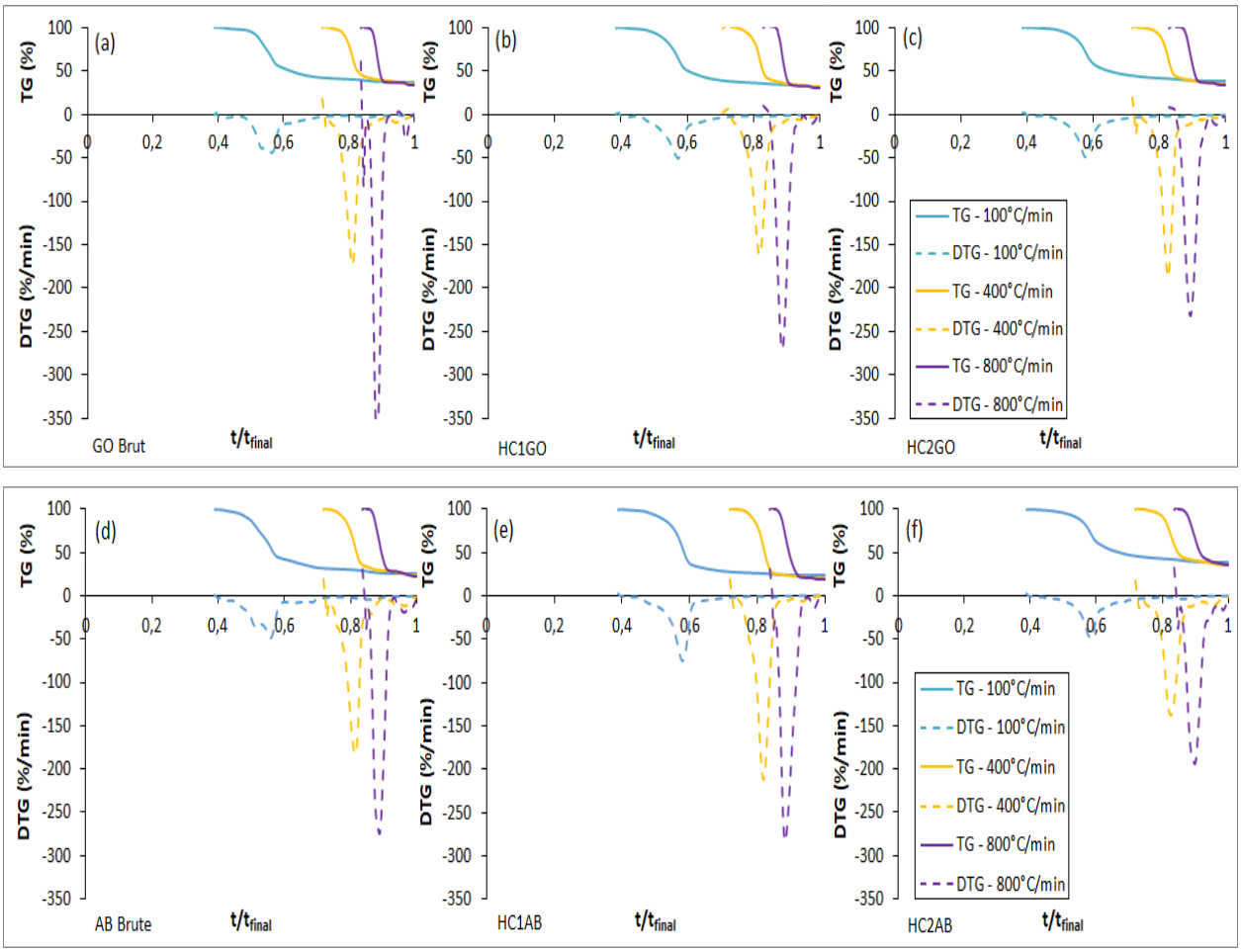


Figure IV-12 Courbes TG/DTG de la pyrolyse des échantillons 1 (a), 2 (b) et 3 (c) et 4 (d), 5 (e) et 6 (f) à différentes vitesses de chauffe

Tableau IV-15 Evolution des températures caractéristiques et de la masse résiduelle durant la pyrolyse des biomasses brutes et de des hydrochars

Echantillon	**Vitesse de chauffe** (°C/min)	T_i (°C)	$\Delta T_{i\,100}^{800}$ (%)	T_{max} (°C)	$\Delta T_{max\,100}^{800}$ (%)	T_f (°C)	$\Delta T_{f\,100}^{800}$ (%)	T_f - T_i (°C)	$m_{résiduelle}$ (%)
Cellulose	*100*	*333*	*12,1*	*380*	*24,5*	*418*	*53,4*	*85*	*10,70*
	400	*345*		*421*		*508*		*163*	*8,16*
	800	*373*		*473*		*641*		*268*	*5,65*
GO (1) *SF = 0*	100	289	20,0	364	32,3	416	48,7	127	37,64
	400	319		399		458		138	35,78
	800	347		482		618		272	33,93
HC1GO (2) *SF = 0,10*	100	312	15,2	380	26.3	427	47,3	116	34,19
	400	336		429		498		162	31,78
	800	359		480		629		270	30,19
HC2GO (3) *SF = 0,28*	100	328	17,6	373	36.5	449	59,7	121	38,68
	400	376		464		527		151	35,85
	800	386		509		717		332	34,25
AB (4) *SF = 0*	100	268	42,7	357	40,2	404	47,1	136	25,14
	400	311		416		471		160	23,68
	800	383		501		595		212	22,38
HC1AB (5) *SF = 0,10*	100	333	15,2	388	11,6	424	23,3	91	23,68
	400	344		423		484		141	20,35
	800	384		433		523		139	18,77
HC2AB (6) *SF = 0,28*	100	342	38,2	394	36,6	448	33,0	106	39,32
	400	368		454		543		174	35,46
	800	472		538		595		123	35,32

A- Effet de la vitesse de chauffe

L'effet de la vitesse de chauffe sur la dégradation thermique des échantillons se présente comme un déplacement vers des valeurs t/t_{final} plus élevées. On peut également observer à partir du tableau IV-15 que le pourcentage de masse résiduelle $m_{résiduelle}$ (rendement du char) diminue pour tous les échantillons lorsque la vitesse de chauffe augmente de 100 à 800°C/min. En outre, le taux de dégradation des échantillons est accéléré avec l'augmentation de la vitesse de chauffe, comme le montre la courbe DTG (%/min) de la figure IV-11.

Les tendances observées dans cette partie sont similaires à celles trouvées dans l'étude préliminaire pour la cellulose au début de ce chapitre (cf. section IV.2.3.1.b). Par ailleurs, des résultats comparables sont rapportés dans la littérature, concernant l'augmentation la vitesse de chauffe lors de la pyrolyse de déchets de biomasse agricole comparables [2], [13], [32].

De même, les températures caractéristiques de pyrolyse augmentent avec des vitesses de chauffe plus élevés. D'après le tableau IV-15, T_{max} augmente avec l'augmentation de la vitesse de chauffe pour les échantillons des GO (364 à 482°C pour GO brut, 380 à 480°C pour HC1GO et 373 à 509°C pour HC2GO). Une variation similaire est observée pour les échantillons de l'AB (357 à 501°C pour AB brute, 388 à 433°C pour HC1AB et 394 à 538°C pour HC2AB). Ces tendances sont exprimées par des valeurs positives de $\Delta T_{max_{100}}^{800}$.

T_i et T_f augmentent également avec la vitesse de chauffe, ce qui se traduit par des $\Delta T_{i_{100}}^{800}$ et $\Delta T_{f_{100}}^{800}$ positives. De plus, la zone de réactivité délimitée par T_i et T_f augmente à son tour pour tous les échantillons.

En outre, on a observé que pour tous les échantillons des GO, les valeurs de variation (delta) augmentent en comparant $\Delta T_{i_{100}}^{800}$, $\Delta T_{max_{100}}^{800}$ et $\Delta T_{f_{100}}^{800}$. Cela n'est pas le cas pour les échantillons de l'AB (sauf HC1AB) où les variations présentent des valeurs du même ordre.

Ainsi la décomposition de tous les échantillons des GO et celui de HC1AB peuvent être plus impactées par l'augmentation de la vitesse de chauffe que dans le cas de l'AB brute et de HC2AB.

Le tableau IV-15 comprend également les données de la pyrolyse de la cellulose à des fins de comparaison. En regardant ces résultats, il est difficile de relier le comportement des GO et de l'AB à leur teneur en cellulose. En effet, GO, dont la teneur en cellulose est inférieure à celle de l'AB, présente une tendance globale similaire à celle de la cellulose. Une augmentation de $\Delta T_{i_{100}}^{800}$ à $\Delta T_{f_{100}}^{800}$ est observée mais avec une amplitude différente que celle de la cellulose (augmentation de 28,7 % pour GO contre 41 % pour la cellulose). Il est donc difficile d'établir une corrélation entre ce résultat et la teneur en cellulose de la biomasse.

B- Effet de la sévérité de l'HTC

La sévérité du procédé HTC influence également la dégradation thermique des hydrochars. Une augmentation des températures caractéristiques en fonction de la sévérité de l'HTC est observée dans le tableau IV-15.

HC2 (hydrochar produit à SF= 0,28) présente les valeurs T_i les plus élevées pour GO et AB. Cela peut être dû au faible contenu en matières volatiles des hydrochars par rapport à celui

des matières premières [38], [39]. Cela se traduit par des températures plus élevées pour que la dégradation commence. Par exemple, les moulins (broyeurs) à charbon standards appliquent de l'air chaud à 316°C à 343°C avant l'introduction de charbons dans le brûleur car des températures d'inflammation plus basses peuvent entraver le feu [39]. Ainsi, les quatre hydrochars étudiés, qui présentent des T_i dans cette gamme de températures, pourraient être utilisés directement dans ces moulins.

T_{max} s'est également déplacé vers des valeurs plus élevées en fonction de la sévérité de l'HTC. L'hydrochar HC2 pour les deux matrices présente les valeurs les plus élevées.

T_f suit de même la tendance de T_i et T_{max} en fonction de la sévérité de l'HTC. Les valeurs les plus élevées de T_f sont observées pour HC2 des GO et de l'AB. En effet, plus la sévérité de l'HTC augmente plus la carbonisation du matériau est importante engendrant une teneur en carbone fixe élevée. Cela augmente ainsi la stabilité thermique de ces hydrochars (SF élevé), ce qui entraîne des températures d'épuisement plus élevées et une durée de combustion plus longue [1], [39].

Ces résultats sont en accord avec la littérature [23], [32], [39]. Ils mettent en évidence l'effet positif de l'HTC sur la stabilité thermique du matériau lors sa décomposition.

IV.3.2.3.bAnalyse cinétique

A- Détermination de l'énergie d'activation (Ea)

Les valeurs d'Ea estimées en appliquant FWO, KAS et Friedman pour tous les échantillons sont présentées dans le tableau IV-16.

À partir d'une analyse de régression linéaire, les valeurs d'Ea obtenues par FWO sont considérées comme plus fiables par rapport aux méthodes Friedman et KAS, puisqu'elles présentent des valeurs R^2 plus élevées. En général, les approches intégrales présentent de meilleurs coefficients de régression linéaire que les méthodes différentielles [24].

Dans le cas des GO et de ses hydrochars correspondants, FWO, parmi les trois modèles, présente la meilleure régression jusqu'à une conversion α de 0,7 (tableau IV-16). Celle-ci diminue ensuite à α égal à 0,8 et 0,9. Cela peut s'expliquer par la présence d'autres réactions chimiques différentes [40].

Par ailleurs, Ea évolue en fonction de α. Elle diminue de α = 0,1 à 0,6 pour atteindre une valeur minimale à α = 0,6 et ensuite augmente de α = 0,6 à 0,9. Cette tendance à deux niveaux peut être attribuée à la décomposition de l'hémicellulose et de la cellulose en premier lieu (entre 150 et 400°C). Au fur et à mesure que la réaction progresse, la décomposition des extractibles et la lignine nécessite plus d'énergie en raison de leurs structures complexes et thermiquement stables [10], [41].

Dans le cas de l'AB et de ses hydrochars, FWO présente la meilleure régression pour tous les niveaux de conversion, à l'exception de l'AB brute à α = 0,8. Ces résultats confirment l'applicabilité du modèle FWO pour les hydrochars de l'AB. Cette approche appuie les travaux de Jayaraman et al. [33], qui ont appliqué le FWO pour des vitesses de chauffe allant jusqu'à 1000°C/min pour la pyrolyse du charbon à haute teneur en cendres. Par ailleurs en termes de matière première, ce résultat étend le travail de Sangaré et al. [13] (pris comme référence - recommandations ICTAC) concernant la pyrolyse de l'AB, qui ont travaillée à des vitesses de

chauffe plus faibles (10, 20, 40 et 80°C/min). On constate, en reliant l'étude précédente à l'étude actuelle, que l'augmentation des vitesses de chauffe réduit Ea pour l'AB. Il convient également de mentionner que dans le cas de l'AB, Ea augmente considérablement à partir de $\alpha = 0,8$. Comme le montre le tableau IV-16, Ea atteint une valeur de 400,24 kJ/mol pour AB et de 784,90 kJ/mol pour HC2AB.

L'analyse des résultats ci-dessus montre que les modèles cinétiques appliqués sont insuffisants pour représenter le processus dans toute la région de conversion pour le GO avec des vitesses de chauffe élevées. Néanmoins, elles sont adéquates dans le cas de l'AB pour l'ensemble de la région α, à l'exception de sa forme brute à $\alpha = 0,8$.

Par ailleurs, pour mieux comprendre l'influence de la composition chimique de la biomasse sur l'évolution de Ea, surtout à des taux de conversion élevés ($\alpha = 0,8$ à 0,9), nous avons étudié l'influence de la fraction de lignine sur la décomposition du matériau.

Tableau IV-16 Energies d'activation estimées par FWO, KAS et Friedman pour la pyrolyse de GO, AB et leurs hydrochars

	FWO						**KAS**						**Freidman**					
	GO		HC1GO		HC2GO		GO		HC1GO		HC2GO		GO		HC1GO		HC2GO	
α	Ea (kJ/mol)	R^2	Ea (kJ/mol)	R^2	Ea (kJ/mol)	R^2	Ea (kJ/mol)	R^2	Ea (kJ/mol)	R^2	Ea (kJ/mol)	R^2	Ea (kJ/mol)	R^2	Ea (kJ/mol)	R^2	Ea (kJ/mol)	R^2
0,1	104,29	1,00	81,64	1,00	70,94	0,98	99,98	0,99	76,14	0,99	64,36	0,97	92,25	0,99	72,57	0,99	60,76	0,96
0,2	76,49	0,94	73,35	0,92	69,27	0,96	70,13	0,92	66,63	0,90	61,86	0,95	51,06	0,71	62,35	0,77	62,45	0,93
0,3	65,47	0,91	68,98	0,92	64,60	0,95	58,08	0,88	61,50	0,89	56,43	0,93	40,41	0,67	54,44	0,86	47,37	0,90
0,4	57,82	0,89	66,02	0,92	59,39	0,95	49,63	0,83	58,00	0,89	50,55	0,93	37,55	0,62	48,87	0,87	33,91	0,85
0,5	53,39	0,84	61,70	0,92	54,45	0,95	44,55	0,77	53,14	0,89	44,98	0,92	33,97	0,57	42,12	0,85	29,99	0,80
0,6	50,37	0,85	59,76	0,93	51,61	0,93	41,03	0,77	50,76	0,89	41,60	0,88	31,75	0,64	39,79	0,82	33,15	0,64
0,7	51,55	0,83	56,48	0,92	51,54	0,89	41,81	0,74	46,92	0,88	41,08	0,82	46,63	0,71	42,67	0,82	45,32	0,63
0,8	64,55	0,73	62,97	0,81	55,87	0,74	54,73	0,63	53,04	0,73	44,91	0,62	90,58	0,74	73,98	0,66	66,94	0,48
0,9	161,70	0,81	103,00	0,69	80,99	0,40	155,73	0,78	94,00	0,63	70,28	0,31	263,55	0,96	154,18	0,77	163,56	0,55
moyenne	**60±24**		**64±20**		**58±17**													
	AB		HC1AB		HC2AB		AB		HC1AB		HC2AB		AB		HC1AB		HC2AB	
α	Ea (kJ/mol)	R^2	Ea (kJ/mol)	R^2	Ea (kJ/mol)	R^2	Ea (kJ/mol)	R^2	Ea (kJ/mol)	R^2	Ea (kJ/mol)	R^2	Ea (kJ/mol)	R^2	Ea (kJ/mol)	R^2	Ea (kJ/mol)	R^2
0,1	52,78	1,00	73,24	0,97	65,46	0,96	46,22	1,00	67,15	0,95	58,41	0,94	41,06	1,00	62,79	0,95	55,21	0,93
0,2	55,85	0,98	88,68	0,95	69,30	0,93	48,70	0,97	82,68	0,93	61,63	0,90	50,04	0,92	99,19	0,94	64,79	0,89
0,3	50,76	0,97	99,04	0,95	66,13	0,94	42,84	0,95	93,20	0,94	57,86	0,91	34,26	0,87	108,54	0,97	53,31	0,90
0,4	49,18	0,95	100,94	0,93	65,16	0,95	40,73	0,92	94,93	0,95	56,53	0,93	40,70	0,84	103,68	0,96	49,88	0,98
0,5	49,90	0,94	105,31	0,98	65,09	0,98	41,04	0,89	99,33	0,97	56,21	0,96	42,67	0,83	106,30	1,00	57,64	1,00
0,6	50,42	0,94	108,71	0,99	70,54	0,99	41,29	0,90	102,74	0,98	61,70	0,98	44,65	0,94	115,81	0,99	82,75	1,00
0,7	51,74	0,95	113,94	1,00	91,80	0,98	42,35	0,91	108,12	1,00	83,66	0,97	49,04	0,94	123,81	0,90	149,00	1,00
0,8	73,75	0,75	116,91	0,98	176,06	0,90	64,67	0,67	111,02	0,97	171,68	0,89	125,95	0,72	119,13	0,85	355,87	0,97
0,9	400,24	0,97	286,53	0,97	784,90	1,00	407,13	0,97	288,46	0,97	810,56	1,00	662,95	0,75	402,08	0,92	983,71	0,98
moyenne	**51±11**		**105±16**		**67±14**													

Les valeurs soulignées sont utilisées pour estimer $Ea_{moyenne}$ (cf. section C de IV.3.2.3.b).

B- Effet de la composition chimique sur la cinétique

Une étude plus détaillée est menée pour élucider les effets de la lignine sur la stabilité thermique de l'AB. À cette fin, la méthode de fractionnement (Méthode de Carrier-Malardier du Chapitre II) est appliquée sur l'AB pour y extraire la lignine.

Dix mg de l'AB brute et de lignine extraite sont pyrolysés sous les mêmes conditions opératoires à l'aide de l'ATG.

L'Ea de la lignine extraite est estimée en appliquant le modèles isoconversionnels. Il s'est avéré que FWO présente la meilleure régression linéaire jusqu'à α=0,7. L'évolution d'Ea en fonction α est présentée par la figure IV-13. Celle-ci montre que la variation d'Ea de la lignine extraite, entre 0,1 et 0,7, tend à augmenter à des taux de conversion plus élevés (> α = 0,5). Cela peut être expliqué par le processus de décomposition de la lignine : à des taux de conversion plus faibles, les fragments de branches tels que l'éther aryle β-O-4 se décomposent [41]. Ensuite, au fur et à mesure que le niveau de conversion progresse, la condensation commence à se produire, conduisant à une Ea plus élevée dans le reste de la dégradation [41]. L'augmentation d'Ea semble entraîner une plus grande stabilité à l'AB brute, ce qui rend l'échantillon plus difficile à décomposer [41]. Ainsi, la composition chimique de la biomasse influence effectivement le processus de décomposition pendant la pyrolyse.

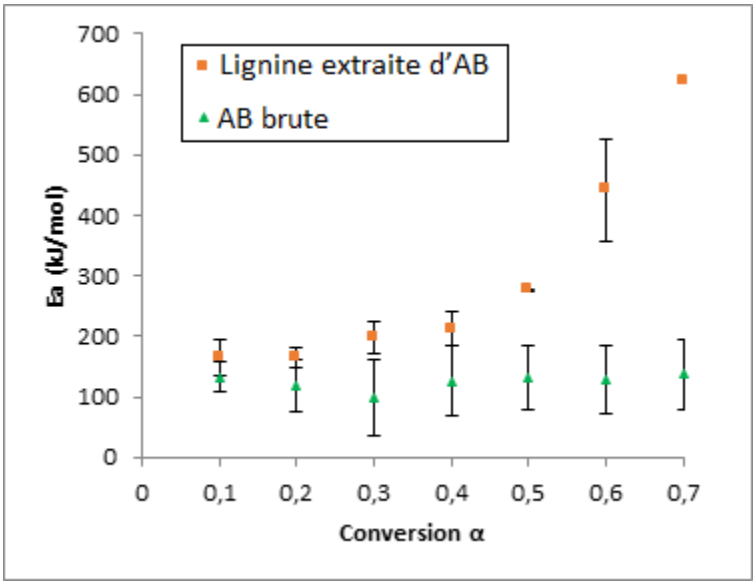


Figure IV-13 Evolution d'Ea de la pyrolyse de l'AB brute et de la lignine extraite de l'AB en fonction de α

C- Analyse statistique – Valeur moyenne de Ea

Dans ce travail, l'Ea apparente moyenne de la pyrolyse de chaque échantillon est déterminée. Une analyse statistique est effectuée à cette fin afin de déterminer si l'Ea peut être considérée comme homogène malgré la variation de α.

Un test de Dixon à p = 0,95 est appliqué d'abord aux données FWO dans le but de déterminer les valeurs extrêmes d'Ea, qui ne seront pas prises en compte dans les calculs des valeurs moyennes d'Ea ($Ea_{moyenne}$). Le test de Dixon est employé pour identifier les valeurs aberrantes d'une population. Il suppose que les données proviennent d'un échantillon d'une population dont la distribution est normale. Il est basé sur la comparaison des différences entre les valeurs extrêmes de l'ensemble et les différences entre une valeur suspecte et ses voisines.

Ainsi à partir de ce test, les valeurs d'Ea à α = 0,1 et α = 0,9 doivent être rejetées pour GO, HC1GO, HC2GO et HC1AB. Par contre, il révèle qu'il n'y a pas de différence statistique pour les Ea comprises entre α = 0,2 et α = 0,8.

Ainsi, les valeurs de $Ea_{moyenne}$ sont calculées pour les conversions entre α = 0,2 et α = 0,8 en utilisant les valeurs soulignées dans le tableau IV-16. Toutefois, dans le cas des échantillons AB et HC2AB, la plage acceptable de α est comprise entre 0,2 et 0,7 pour le calcul des valeurs moyennes d'Ea.

Les incertitudes sur Ea sont également calculées pour FWO. Elles sont indiquées dans le tableau IV-16.

Les valeurs résultantes sont représentées par $Ea_{moyenne}$ ± incertitude (kJ/mol) comme suit : 60 ± 24 kJ/mol pour GO, 64 ± 20 kJ/mol et 58 ± 17 kJ/mol, pour HC1GO et HC2GO, respectivement. Les valeurs obtenues pour la pyrolyse de l'AB étaient : 51 ± 11 kJ/mol pour la matière première, et 105 ± 16 kJ/mol et 67 ± 14 kJ/mol pour HC1AB et HC2AB, respectivement.

Ainsi, cette analyse montre que les hydrochars de l'AB présentent des valeurs $Ea_{moyenne}$ supérieures à celle de l'AB brute. Ce qui indique que l'HTC n'a pas facilité la dégradation de cette biomasse. Ce n'est pas le cas pour GO, où aucune tendance claire n'est identifiée. C'est pour cela il est difficile de corréler les différences dans les valeurs moyennes d'Ea pour GO et de ses hydrochars dérivés. Néanmoins, bien que l'amélioration de 1,85 kJ/mol (en termes d'$Ea_{moyenne}$) semble être très faible dans le cas des GO, il convient de noter que l'HTC améliore le pouvoir calorifique de la matière première (chapitre III). Cela est en accord avec les études antérieures sur les GO publiées dans la littérature [42], [43].

Ainsi cette analyse cinétique montre que l'effet de l'HTC sur la décomposition des hydrochars lors de la pyrolyse dépend de la nature de la biomasse traitée. En effet, ce résultat est en accord avec la littérature où diverses biomasses ont présenté des résultats différents. Par exemple, dans le cas de la sciure de bois de pin, on a constaté que les hydrochars ont des valeurs Ea plus élevées que leur matière première correspondante [31], mais ce n'est pas le cas pour les hydrochars de grains de brasserie traités dans les travaux d'Olszewski et al. [30].

D- Estimation du facteur pré-exponentiel

Les facteurs pré-exponentiels A (s^{-1}) de tous les échantillons sont estimés à l'aide de l'approche de Kissinger (cf. section IV.3.2.2.b). Les valeurs des A sont présentées dans le tableau IV-17. Ce facteur représente la fréquence de collisions entre les molécules de réactifs activées pendant la pyrolyse.

Tableau IV-17 Facteurs pré-exponentiels A (s-1) pour la pyrolyse des GO, de l'AB et de leurs hydrochars respectifs estimés par l'approche de Kissinger

	GO			HC1GO			HC2GO		
	A (s^{-1})			A (s^{-1})			A (s^{-1})		
α	100°C/min	400°C/min	800°C/min	100°C/min	400°C/min	800°C/min	100°C/min	400°C/min	800°C/min
0,1	1,80E+07	2,39E+07	4,80E+06	1,31E+05	1,59E+05	1,07E+05	1,85E+04	1,11E+04	1,02E+04
0,2	6,97E+04	1,21E+05	4,20E+04	2,55E+04	3,45E+04	2,55E+04	1,32E+04	8,27E+03	7,68E+03
0,3	7,47E+03	1,44E+04	6,22E+03	1,07E+04	1,53E+04	1,19E+04	5,18E+03	3,60E+03	3,49E+03
0,4	1,56E+03	3,22E+03	1,63E+03	5,95E+03	8,82E+03	7,11E+03	1,80E+03	1,41E+03	1,44E+03
0,5	6,24E+02	1,35E+03	7,41E+02	2,51E+03	3,93E+03	3,33E+03	6,59E+02	5,79E+02	6,18E+02
0,6	3,33E+02	7,39E+02	4,32E+02	1,70E+03	2,73E+03	2,37E+03	3,68E+02	3,45E+02	3,78E+02
0,7	4,25E+02	9,34E+02	5,33E+02	8,77E+02	1,47E+03	1,33E+03	3,63E+02	3,41E+02	3,74E+02
0,8	6,19E+03	1,20E+04	5,30E+03	3,24E+03	4,99E+03	4,17E+03	8,81E+02	7,49E+02	7,89E+02
0,9	1,41E+12	1,08E+12	6,96E+10	8,45E+06	7,79E+06	4,09E+06	1,37E+05	6,54E+04	5,44E+04
	AB			HC1AB			HC2AB		
	A (s^{-1})			A (s^{-1})			A (s^{-1})		
α	100°C/min	400°C/min	800°C/min	100°C/min	400°C/min	800°C/min	100°C/min	400°C/min	800°C/min
0,1	6,31E+02	8,92E+02	5,16E+02	2,04E+04	3,78E+04	6,12E+04	3,93E+03	5,04E+03	2,62E+03
0,2	1,20E+03	1,62E+03	8,81E+02	4,11E+05	6,59E+05	1,03E+06	8,32E+03	1,01E+04	4,89E+03
0,3	4,13E+02	6,03E+02	3,63E+02	3,02E+06	4,40E+06	6,70E+06	4,49E+03	5,69E+03	2,92E+03
0,4	2,96E+02	4,44E+02	2,75E+02	4,34E+06	6,23E+06	9,43E+06	3,71E+03	4,78E+03	2,49E+03
0,5	3,44E+02	5,10E+02	3,12E+02	1,00E+07	1,38E+07	2,07E+07	3,66E+03	4,72E+03	2,46E+03
0,6	3,84E+02	5,65E+02	3,42E+02	1,92E+07	2,57E+07	3,81E+07	1,06E+04	1,26E+04	5,99E+03
0,7	5,07E+02	7,29E+02	4,30E+02	5,21E+07	6,64E+07	9,74E+07	6,37E+05	5,53E+05	1,82E+05
0,8	4,82E+04	4,84E+04	1,88E+04	9,19E+07	1,14E+08	1,66E+08	4,84E+12	1,21E+12	9,32E+10
0,9	3,01E+32	1,47E+30	1,12E+27	5,62E+21	1,48E+21	1,42E+21	1,01E+61	3,11E+56	6,63E+50

Des variations dans les valeurs de A en fonction de α sont observées, indiquant la complexité de la pyrolyse. Ces valeurs augmentent en fonction de α, notamment à 0,8 et 0,9, où Ea présentent des valeurs maximales (tableau IV-17).

Cependant, il convient de noter que l'augmentation de vitesse de chauffe n'entraîne pas de variations significatives au niveau de A (le même ordre de grandeur est observé). Cette tendance a été observée dans la littérature dans le cas des graisses animales, mais à des vitesses de chauffe plus faibles (5, 7, 10 et 15°C/min) [44].

En général, les valeurs de A dans l'équation d'Arrhenius pour les réactions en phase solide varient considérablement. A peut varier de 10^5 à 10^{20} s^{-1}, surtout dans les réactions de premier ordre [13].

La réaction est considérée comme réaction de surface quand $A<10^9$ s^{-1} [45]–[48]. C'est le cas pour GO, AB, HC1AB jusqu'à α= 0,8, pour HC1GO et HC2GO pour toutes les gammes de α et pour HC2AB jusqu'à α=0,7.

Cependant quand $A>10^9$ s^{-1}, la réaction de pyrolyse est indépendante de la surface [45]–[48].

E- Analyse thermodynamique de la pyrolyse

L'étude des paramètres thermodynamiques durant la pyrolyse des hydrochars des GO et de l'AB nécessite l'estimation de ΔG, ΔH et ΔS en fonction de α. Ces paramètres thermodynamiques sont calculés à l'aide d'équations E.IV-14, E.IV-15 et E.IV-16 en utilisant les valeurs Ea estimées par FWO et les valeurs A déterminées par l'approche de Kissinger.
Les résultats obtenus pour les trois vitesses de chauffe (100, 400 et 800°C/min) et les différents niveaux α sont rapportés dans l'annexe C.5.2. Seule la variation de ΔG, ΔH et ΔS calculée à 100°C/min en fonction de α est présentée à titre d'exemple dans la figure IV-14 et discutée dans cette section.

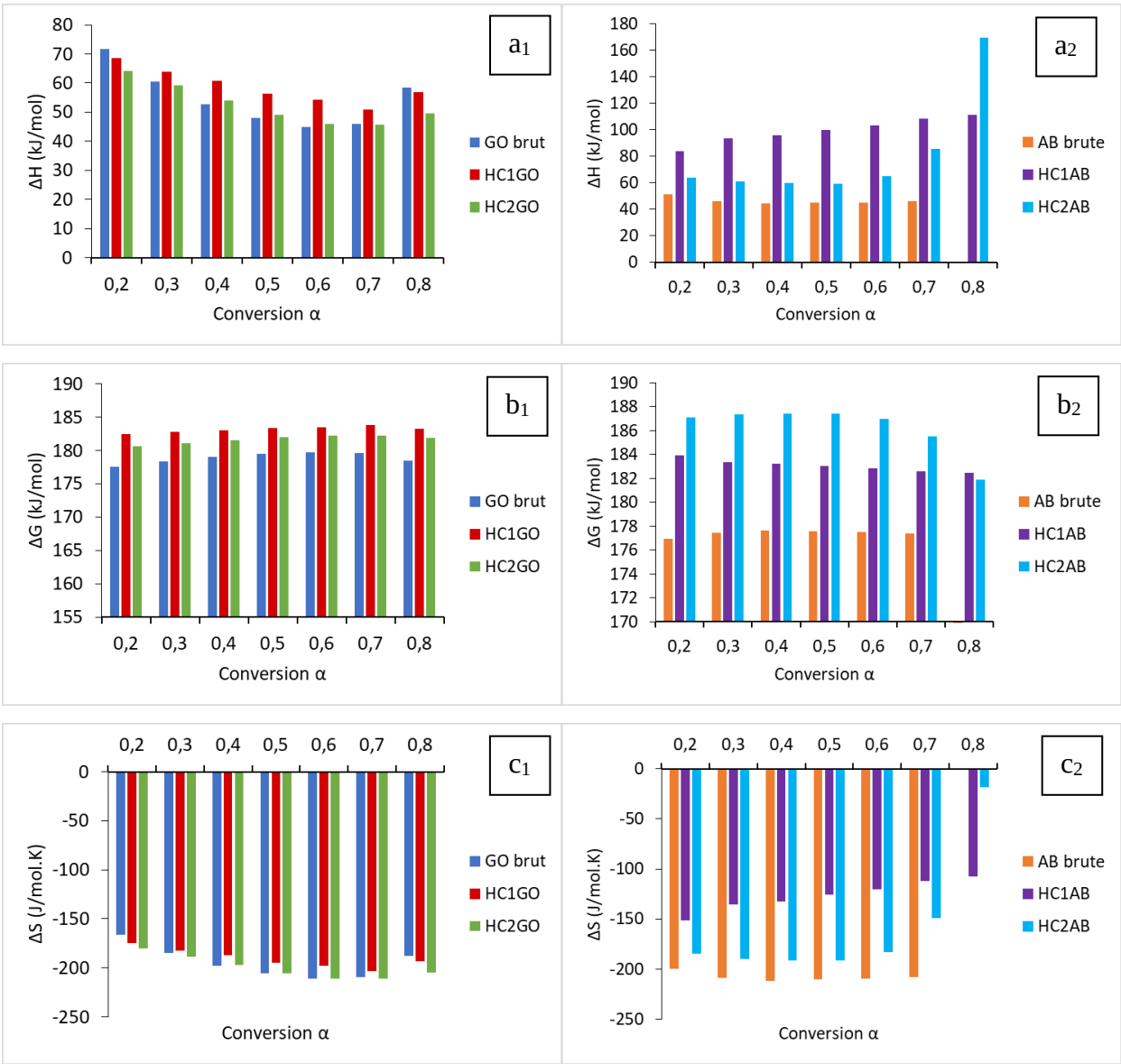


Figure IV-14 Propriétés thermodynamiques: ΔH (a), ΔG (b) and ΔS (c) de la pyrolyse de (1) GO, HC1GO, HC2GO, and (2) AB, HC1AB, and HC2AB, à 100°C/min

L'énergie totale utilisée par la biomasse lors de sa conversion en différents produits pyrolytiques est illustrée par ΔH. Elle représente un aspect clé de la thermodynamique qui indique si un système gagne ou perd de l'énergie [48]–[50].

D'après la figure IV-14 (a_1-a_2), la pyrolyse de tous les échantillons présentent des valeurs ΔH positives, ce qui indique que le processus de pyrolyse est endothermique et nécessite donc de la chaleur [48], [50].

Pour le calcul de $\Delta H_{moyenne}$, les mêmes fourchettes de taux de conversion α (0,2-0,8 pour GO, HC1GO, HC2GO et HC1AB ; 0,2-0,7 pour AB et HC2AB) sont prises en compte. $\Delta H_{moyenne}$ suit la même tendance que $Ea_{moyenne}$ pour les deux matrices GO et AB. Les valeurs de $\Delta H_{moyenne}$ pour les hydrochars GO et AB diminuent avec l'augmentation de la sévérité de l'HTC. Ces valeurs sont 59, 52, 99 et 62 kJ/mol pour HC1GO, HC2GO, HC1AB et HC2AB, respectivement. En revanche, GO brut présente une valeur moyenne supérieure (55 kJ/mol) à

celle de HC2GO. Ce qui n'est pas le cas pour AB brute, puisque le HC2AB présente une valeur supérieure (46 kJ/mol pour l'AB brute).

Pour mieux évaluer la faisabilité énergétique de la pyrolyse, on a calculé la différence entre Ea et ΔH. La différence entre Ea et ΔH est la différence d'énergie entre le réactif et le complexe activé ; une valeur minimale indique des conditions favorables à la formation de complexe activé et révèle la facilité avec laquelle la réaction de pyrolyse se produit [17]. Les deux biomasses et leurs hydrochars respectifs ont montré des valeurs (Ea-ΔH) comprises entre 4 et 7 kJ/mol. De faibles valeurs impliquent des conditions favorables pour atteindre l'état activé et ensuite générer facilement les produits pyrolytiques [48], [50]. La conversion via pyrolyse des GO et de l'AB semble donc être potentiellement viable. Des valeurs similaires sont rapportées dans des travaux antérieurs pour plusieurs biomasses réalisés à des vitesse de chauffe plus faibles [13], [47].

L'énergie disponible récupérée de la pyrolyse de la biomasse est représentée par ΔG. Elle est présentée en fonction de α dans la figure IV-14 (b_1-b_2). Globalement, les valeurs moyennes de ΔG sont comprises entre 179-183 kJ/mol et entre 177-187 kJ/mol pour GO, HC1GO, HC2GO, AB, HC1AB et HC2AB, respectivement. Des valeurs ΔG positives indiquent que la transformation des échantillons en produits pyrolytiques n'est pas spontanée ; elle nécessite plus d'énergie. Des résultats comparables sont également obtenus dans des études antérieures [13], [47], [48], [50].

ΔS peut être lié au désordre du système. La figure IV-14 (c_1-c_2) montre la variation de ΔS en fonction de α pour tous les échantillons. Seules des valeurs ΔS négatives sont trouvées pour les biomasses et leurs hydrochars dérivés. Les valeurs ΔS négatives indiquent que le désordre dans le système diminue et que la réaction est proche de l'équilibre thermodynamique et de la stabilité [13], [47]. En d'autres termes, la quantité de désordre des produits causés par la libération de volatiles est inférieure à celle des réactifs de départ [36]. Toutefois, les valeurs moyennes de ΔS pour tous les échantillons sont les suivantes : -195, -190, -200, -208, -126 et -188 J/mol.K pour GO, HC1GO, HC2GO, AB, HC1AB et HC2AB, respectivement.

Dans la partie qui suit, la caractérisation de la phase gazeuse issue de la pyrolyse et la gazéification des hydrochars des GO et de l'AB est présentée.

IV.3.3 Caractérisation de la phase gazeuse

La phase gazeuse produit lors de la pyrolyse et la gazéification des hydrochars est caractérisée grâce au couplage ATG-µGC hors-ligne. La caractérisation du gaz reste une étape primordiale afin de le valoriser.

Dans ce travail, on s'intéresse à évaluer la phase gazeuse produite durant la décomposition des hydrochars des deux matrices GO et AB en variant plusieurs paramètres, comme

- La vitesse de chauffe (100, 400, 800°C/min)
- La sévérité de l'HTC : Choix de deux hydrochars (SF = 0,1 et SF = 0,28)
- Le milieu réactif : Pyrolyse (milieu anaérobie ER = 0) et gazéification (présence d'O_2 et N_2, ER = 0,1)

Les effets de ces paramètres sur le comportement thermique des échantillons, sur la distribution des produits ainsi que sur la composition de la phase gazeuse sont étudiés dans cette partie.

IV.3.3.1 Comportement thermique de la gazéification

On observe des comportements similaires à ceux trouvé lors de la pyrolyse (cf. section IV.3.2.3.a) en termes de pertes de masses des échantillons et des températures caractéristiques lorsque la vitesse de chauffe et la sévérité de l'HTC sont variées. Les résultats correspondants sont présentés (figure IV-15) et tabulés (tableau IV-18) ci-dessous.

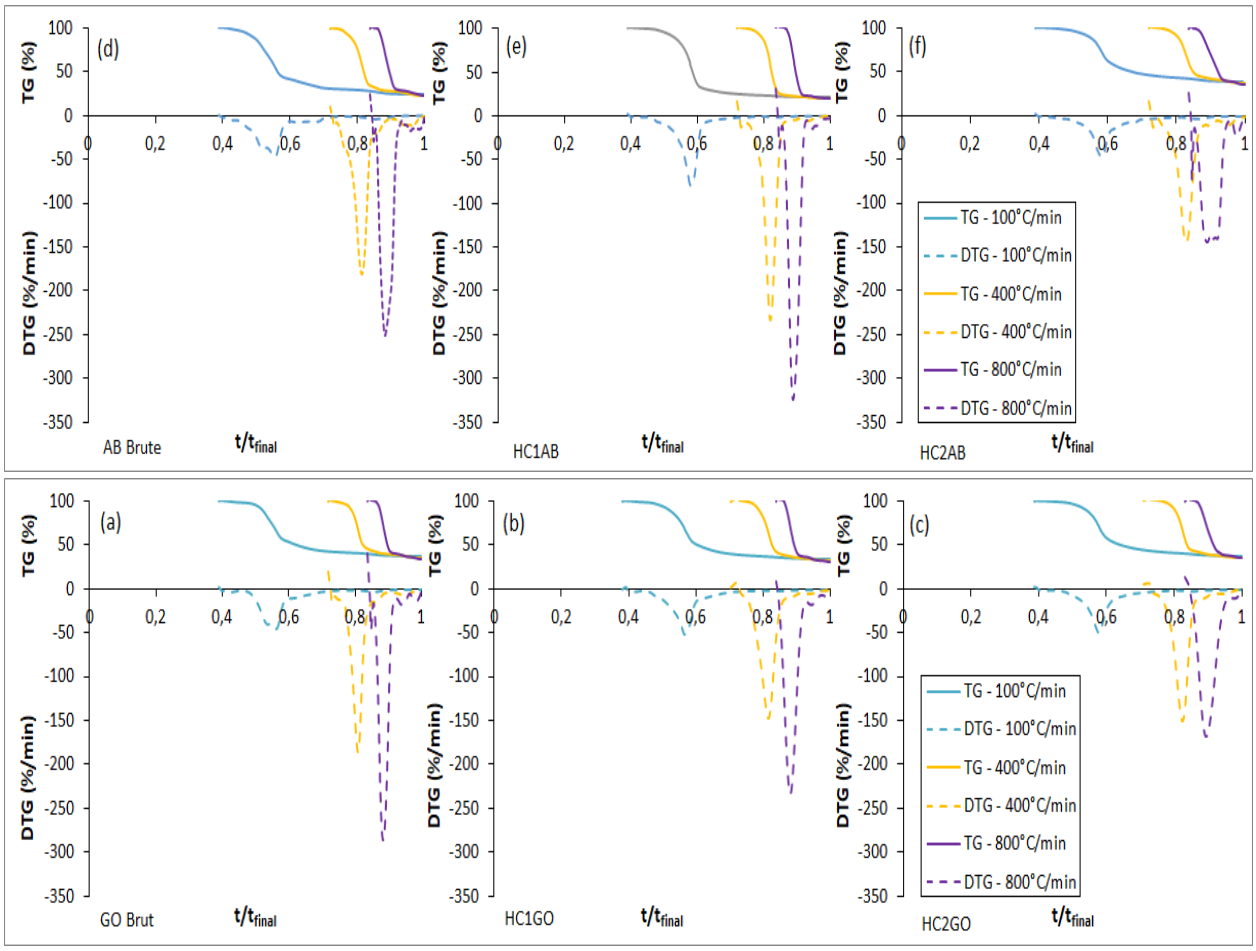


Figure IV-15 Courbes TG/DTG de la gazéification à l'air (ER = 0,1) des échantillons 1 (a), 2 (b) et 3 (c) et 4 (d), 5 (e) et 6 (f) à différentes vitesses de chauffe

Tableau IV-18 Evolution des températures caractéristiques et de la masse résiduelle durant la gazéification des biomasses brutes et de leurs hydrochars

Echantillon	**Vitesse de chauffe** (°C/min)	T_i (°C)	$\Delta T_{i\,100}^{800}$ (%)	T_{max} (°C)	$\Delta T_{max\,100}^{800}$ (%)	T_f (°C)	$\Delta T_{f\,100}^{800}$ (%)	$T_f - T_i$ (°C)	$m_{résiduelle}$ (%)
Cellulose	*100* *400* *800*	*328* *351* *384*	*16,9*	*378* *413* *468*	*23,7*	*417* *495* *620*	*32,2*	*88* *145* *268*	*12,24* *9,21* *9,15*
GO (1) *SF = 0*	100 400 800	285 321 378	32,4	361 398 445	23,1	423 460 560	32,2	138 139 182	36,79 35,75 33,24
HC1GO (2) *SF = 0,10*	100 400 800	314 328 380	20,8	368 426 452	22,7	426 493 572	34,3	112 165 192	33,66 32,10 30,81
HC2GO (3) *SF = 0,28*	100 400 800	331 354 414	24,9	385 459 470	22,0	439 536 577	31,5	107 182 163	37,42 36,23 35,42
AB (4) *SF = 0*	100 400 800	266 317 349	31,2	356 415 449	26,4	400 478 652	62,8	134 161 303	24,95 23,16 23,00
HC1AB (5) *SF = 0,10*	100 400 800	337 358 397	17,9	383 431 474	23,8	429 499 610	42,2	92 141 213	22,00 20,44 19,57
HC2AB (6) *SF = 0,28*	100 400 800	340 358 413	21,4	393 456 474	20,5	446 549 574	28,9	106 191 162	38,89 36,90 35,5

Le tableau IV-18 comprend également les données de la gazéification de la cellulose à des fins de comparaison (même programme appliqué avec ER=0,1). Il est difficile d'ailleurs de faire une corrélation entre le comportement du GO et de l'AB et leur contenu en cellulose pendant la gazéification, comme observé lors de la pyrolyse.

De même, la sévérité de l'HTC influence également la dégradation thermique des hydrochars lors de la gazéification. T_i, T_{max} et T_f augmentent à des sévérités élevées pour tous les échantillons sauf pour HC1AB et HC2AB à 800°C/min où T_f diminue. Ces résultats montrent ainsi l'effet positif de l'HTC sur la stabilité thermique des échantillons durant la gazéification.

IV.3.3.2 Rendement des produits

Grâce à une série de calcul se basant sur des bilans de matière ainsi que sur les données recueillies du couplage ATG-µGC, les rendements des produits issus de la pyrolyse et de la gazéification sont estimés.

La figure IV-16 présente la distribution des produits de la pyrolyse et de la gazéification de tous les échantillons à des vitesses de chauffe de 100, 400 et 800°C/min.

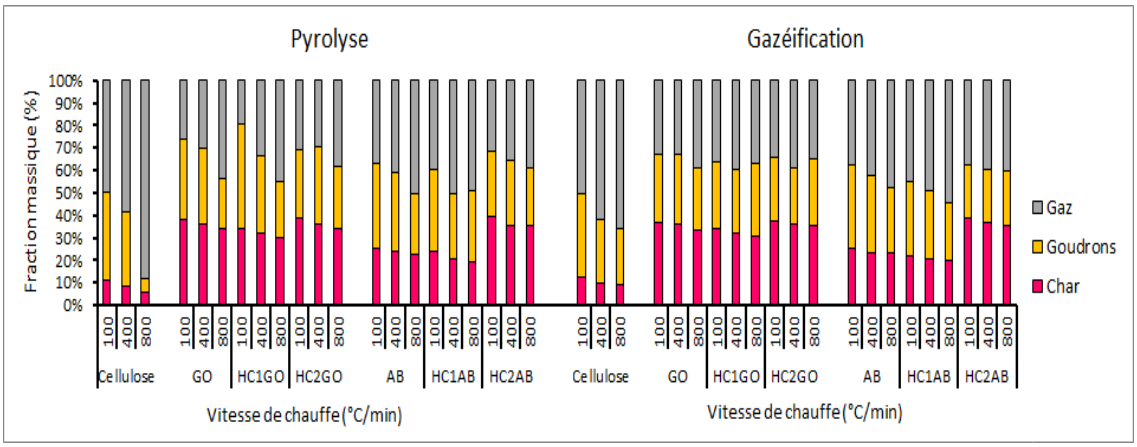


Figure IV-16 Distribution des produits durant la pyrolyse et la gazéification de tous les échantillons à différentes vitesses de chauffe

Les valeurs utilisées pour tracer l'histogramme de la figure IV-16 se trouvent dans un tableau dans l'annexe C.5.3.

IV.3.3.2.a Effet de la vitesse de chauffe

Les rendements des produits issus de la pyrolyse et de la gazéification sont affectés par l'augmentation de vitesse de chauffe, comme le montre la figure IV-16. Les rendements du char et des goudrons diminuent tandis que celui du gaz augmente. Ces tendances sont similaires avec celle trouvé pour la cellulose dans l'étude préliminaire de ce chapitre (cf. section IV.2.3.1.b).

Une variation comparable est trouvée au niveau du rendement de char dans la littérature. Par exemple, Li et al. [51] ont rapporté que le rendement de char diminue en augmentant la vitesse de chauffe de 50 à 600°C/min, durant la pyrolyse de différentes matrices de résidus agricoles. Zong et al. [41] ont trouvé également que le rendement de char issu de la

pyrolyse des constituants de la biomasse, diminue quand la vitesse de chauffe augmente de 15 à 160°C/min.

IV.3.3.2.b Effet de la sévérité de l'HTC

La sévérité de l'HTC présente une influence sur la distribution des produits de la pyrolyse et de la gazéification. On peut constater lorsque la sévérité de l'HTC augmente de 0,1 (HC1) à 0,28 (HC2), le rendement de char augmente tandis que ceux des goudrons et du gaz diminuent (figure IV-16). Ces résultats sont en accord avec la littérature. Par exemple, Liu et al. [52] ont étudié la pyrolyse de hydrochars de boues et ont montré que lors d'une pyrolyse à 500°C, le rendement de char augmente et ceux des goudrons et du gaz diminue avec l'augmentation de la température opérationnelle de l'HTC.

Cela peut être dû à leur teneur élevée en carbone fixe (CF) ; 36,1 % pour HC2GO et 33,9 % pour HC2AB (cf. tableau IV-14). En effet, CF représente la teneur de carbone restante après la libération totale des matières volatiles [43], [53]. En revanche, les hydrochars HC1 (SF = 0,1) génèrent le plus de goudrons et de gaz. Ces hydrochars présentent la teneur la plus élevée en matières volatiles (MV) ; 67,3 % pour HC1GO et 73,7 % pour HC1AB. En théorie, les MV sont les substances émises lors de la dégradation thermique de l'échantillon. Elles constituent par exemple des gaz combustibles comme le CO, H_2, le CH_4 ainsi que des hydrocarbures lourds [43], [53], [54].

IV.3.3.2.c Effet du milieu réactif – Comparaison Pyrolyse et Gazéification

En comparant la pyrolyse et la gazéification de tous les échantillons, aucune différence significative n'est observée au niveau du rendement solide. Les mêmes ordres de grandeurs sont représentés dans l'histogramme de la figure IV-16 et sont rapportés dans le tableau présenté en annexe C.5.3.

Cependant, dans le cas de la gazéification (ER = 0,1), moins de goudrons et plus de gaz sont produits par rapport à la pyrolyse (ER = 0).

Ces résultats sont similaires aux tendances trouvées durant l'étude de l'effet de ER sur la gazéification de la cellulose (cf. section IV.2.3.2.a). Ils sont comparables également aux tendances trouvées dans la littérature [6], [16].

IV.3.3.3 Composition du gaz

La composition de la phase gazeuse en H_2, CH_4, CO et CO_2 est rapportée dans l'histogramme suivant (figure IV-17). Le rapport H_2/CO ainsi que le pouvoir calorifiques inférieur (PCI) du gaz, sont d'ailleurs estimés et aussi présentés dans les sections qui suivent.

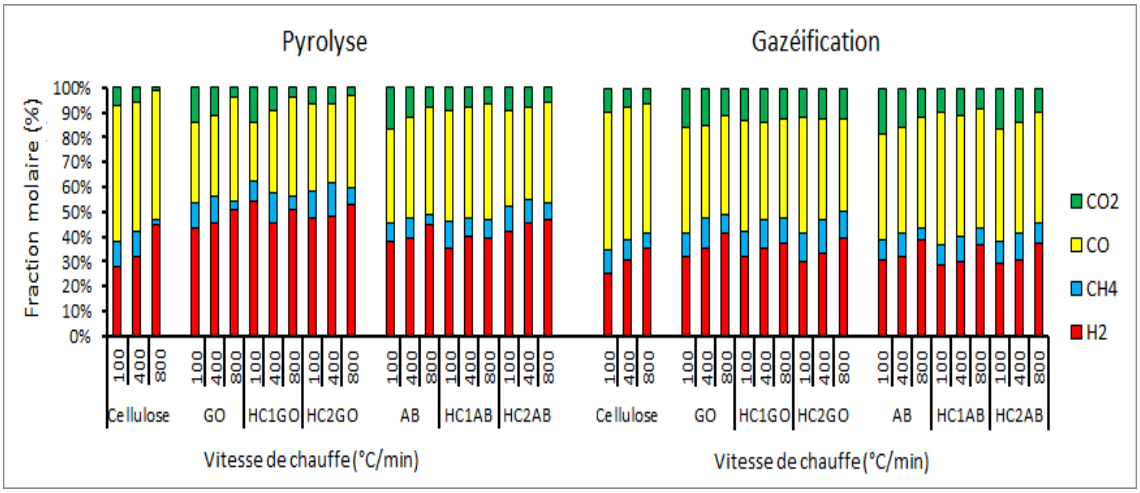


Figure IV-17 Composition de la phase gazeuse issue de la pyrolyse et de la gazéification de tous les échantillons à différentes vitesses de chauffe

Les valeurs présentées dans cet histogramme sont tabulées avec leurs incertitudes dans l'annexe C.5.4.

IV.3.3.3.a Effet de la vitesse de chauffe

La vitesse de chauffe influence sur le rendement massique de la phase gazeuse. Elle affecte également sa composition comme observé dans la figure IV-17.

Lors de la pyrolyse, l'augmentation de la vitesse de chauffe entraîne l'augmentation des fractions molaires de H_2 et de CO dans tous les échantillons sauf pour HC1GO où H_2 diminue. Quant au CO_2, sa proportion diminue à des vitesses de chauffes élevées. Cependant, le CH_4 présente une tendance constante à 400°C/min mais diminue à 800°C/min. Ces tendances sont similaires à celles rapportées dans la partie IV.2.3.1.b et comparables à celles trouvées dans la littérature [14], [15].

Lors de la gazéification, un effet similaire de la vitesse de chauffe est observé sur les teneurs de H_2 qui augmentent et celles de CO_2 qui diminuent. En revanche, les fractions de CO et de CH_4 restent relativement stables à mesure que la vitesse de chauffe augmente. Ce phénomène peut être attribué à la présence d'oxygène, qui influence les équilibres chimiques affectant ainsi la composition du gaz (cf. section IV.2.3.2.a).

IV.3.3.3.b Effet de la sévérité

La sévérité de l'HTC influence également la composition du gaz produit lors de la pyrolyse et la gazéification des hydrochars. En observant la figure IV-17, les teneurs en H_2 et CH_4 augmentent alors que celles de CO et CO_2 diminuent avec l'augmentation de la sévérité de l'HTC de 0,1 à 0,28. Le même phénomène a été observé par Chang et al. [55], Zhao et al. [56] et Liu et al. [52].

La baisse des teneurs de CO_2 et de CO peut être liée à la diminution de la teneur en oxygène dans les hydrochars. Cette réduction en O peut être attribuée à la dégradation des groupes fonctionnels hydroxyle (-OH), carboxyle (-COOH), carbonyle (-C=O) au cours de l'HTC [52], [55], [56]. Par ailleurs, il est possible que le groupe fonctionnel (–CH) qui demeure à la surface du solide après HTC peut causer l'augmentation des teneurs de H_2 et CH_4 durant la pyrolyse et la gazéification de l'hydrochar [56], [57].

IV.3.3.3.c Effet du milieu réactif – Comparaison Pyrolyse et Gazéification

La présence de l'agent oxydant durant la gazéification révèle une différence au niveau de la composition du gaz produit comme le montre l'histogramme de la figure IV-17. En effet, lors de la gazéification, les teneurs en H_2 et CH_4 diminuent alors que ceux du CO et du CO_2 augmentent. Cela montre que la pyrolyse est plus favorable pour la production de gaz riche en H_2 et CH_4. Ces résultats sont similaires à ceux de la cellulose (cf. section IV.2.3.2.a) et sont en accord avec les travaux de Dong et al. [6] et Niu et al. [16].

IV.3.3.4 Ratio H2/CO

La figure IV-18 compare le ratio H_2/CO des gaz produits par la pyrolyse et la gazéification de chaque échantillon. Les valeurs présentées dans cet histogramme sont tabulées avec leurs incertitudes dans l'annexe C.5.5.

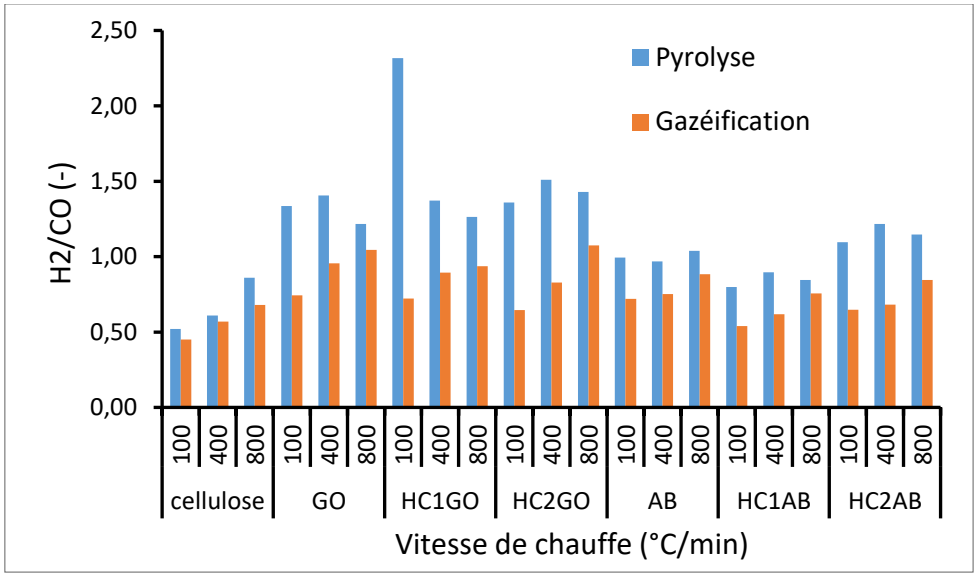


Figure IV-18 Ratio H2/CO du gaz produit lors de la pyrolyse et la gazéification de tous les échantillons à différentes vitesses de chauffe

Il s'est avéré que les valeurs H_2/CO se situent entre 0,5 et 2,3 pour les deux matrices GO et AB. Par ailleurs, GO présente des valeurs de H_2/CO plus élevées que celles de l'AB.

Il convient de noter que ce ratio croît à des vitesses de chauffe élevées pendant la gazéification. Cependant, cette tendance n'est pas présente lors de la pyrolyse, où chaque matrice présente sa propre variation. De plus, ces résultats révèlent un rapport H_2/CO plus élevé dans le cas de pyrolyse par rapport à la gazéification. Cette variation est liée à la production importante de H_2 lors de la pyrolyse.

IV.3.3.5 Pouvoir calorifique inférieur (PCI)

Les valeurs du PCI du gaz produit pendant la pyrolyse et la gazéification pour tous les échantillons sont présentées dans le tableau IV-19 suivant.

Tableau IV-19 PCI du gaz produit lors de la pyrolyse et la gazéification de tous les échantillons à différentes vitesses de chauffe

		PCI (MJ/kg) *(erreur)*	
Echantillon	**Vitesse de chauffe** (°C/min)	Pyrolyse	Gazéification
Cellulose	100	7,23 *(0,16)*	6,78 *(0,15)*
	400	9,22 *(0,21)*	8,88 *(0,20)*
	800	14,52 *(0,33)*	9,65 *(0,22)*
GO (1) *SF = 0*	100	4,12 *(0,09)*	4,30 *(0,10)*
	400	5,14 *(0,12)*	4,73 *(0,11)*
	800	7,67 *(0,17)*	5,85 *(0,13)*
HC1GO (2) *SF = 0,10*	100	3,4 *(0,08)*	5,05 *(0,11)*
	400	6,11 *(0,14)*	5,86 *(0,13)*
	800	8,43 *(0,19)*	5,54 *(0,13)*
HC2GO (3) *SF = 0,28*	100	5,99 *(0,14)*	4,84 *(0,11)*
	400	6,21 *(0,14)*	5,91 *(0,13)*
	800	7,82 *(0,18)*	5,46 *(0,12)*
AB (4) *SF = 0*	100	4,79 *(0,11)*	4,35 *(0,10)*
	400	5,93 *(0,13)*	5,42 *(0,12)*
	800	7,58 *(0,17)*	6,35 *(0,14)*
HC1AB (5) *SF = 0,10*	100	6,11 (0,14)	6,08 *(0,14)*
	400	7,98 *(0,18)*	6,84 *(0,16)*
	800	7,82 *(0,18)*	7,94 *(0,18)*
HC2AB (6) *SF = 0,28*	100	5,22 *(0,12)*	4,56 *(0,10)*
	400	6,36 *(0,14)*	5,34 *(0,12)*
	800	6,88 *(0,16)*	6,05 *(0,14)*

En examinant le tableau IV-19, le PCI croît en augmentant la vitesse de chauffe lors de la pyrolyse et la gazéification de tous les échantillons sauf lors de la gazéification de HC1GO. Durant celle-ci, le PCI atteint son maximum avec 400°C/min et ensuite diminue. L'augmentation du PCI du gaz peut être attribuée à l'augmentation des teneurs de H_2 et de CO comme déjà rapporté en amont (cf. section IV.2.3.1.b). Ce résultat est en accord avec les résultats dans des recherches antérieures [14], [16].

En outre, il s'avère que, dans la majorité des cas du tableau IV-19, la valeur du PCI pendant la pyrolyse dépasse celle observée pendant la gazéification. Cette tendance est similaire à celle présentée dans l'études de la cellulose (cf. section IV.2.3.2.a) et dans des travaux précédents [6], [16].

IV.3.3.6 Conditions optimales pour produire un gaz à haut PCI

Pour donner suite aux résultats observés dans les sections précédentes, l'évolution du PCI du gaz issu de la pyrolyse et la gazéification des matrices GO et AB est présentée (figure IV-19).

Avec cette représentation, les conditions optimales pour produire un gaz à haut PCI et l'impact de la sévérité de l'HTC peuvent être identifiées.

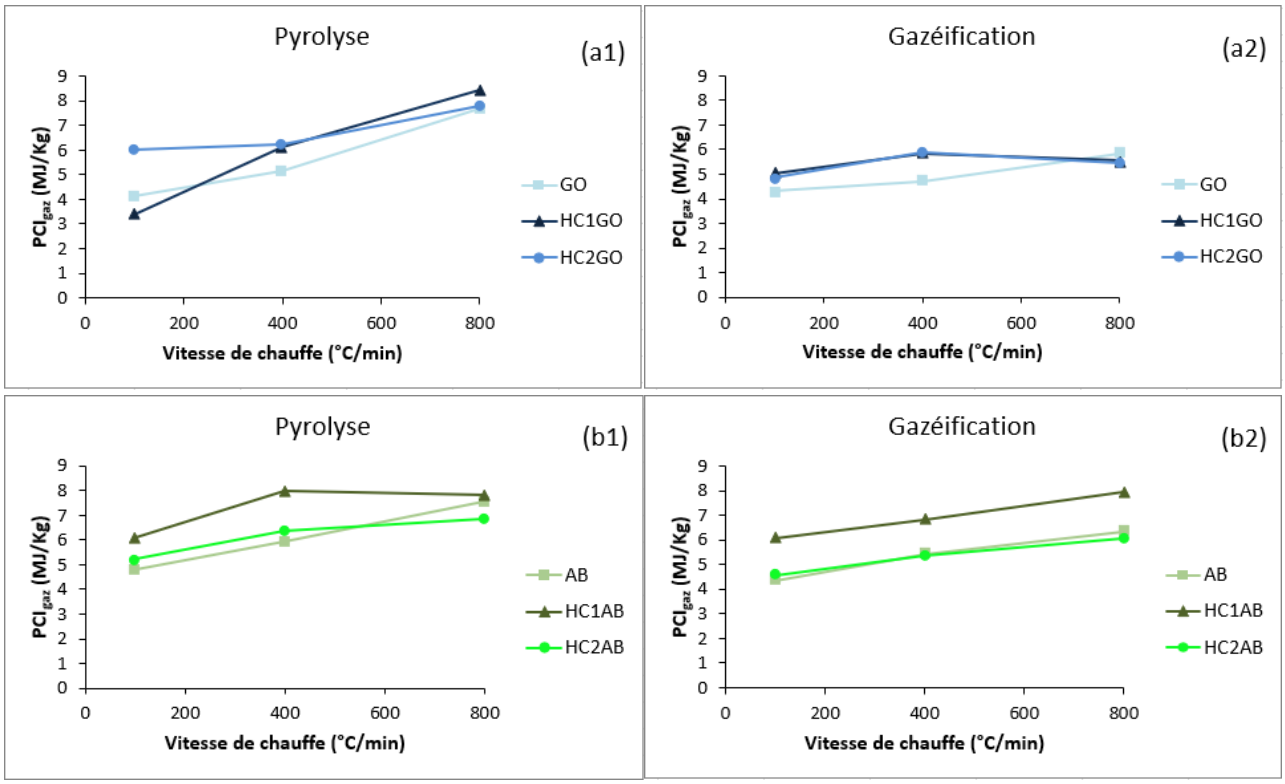


Figure IV-19 Evolution du PCI des gaz issus de la matrice GO par pyrolyse (a1) et par gazéification (a2), et de la matrice AB par pyrolyse (b1) et par gazéification (b2)

IV.3.3.6.a Cas des GO

La figure IV-19 a1 montre que la valeur maximale du PCI du gaz est obtenue par pyrolyse du HC1GO à 800°C/min (7,82 MJ/kg). Ce résultat identifie ainsi le scénario optimal pour la production du gaz avec le PCI le plus élevé.

Pour la gazéification, la figure IV-19 a2 montre que les hydrochars à 400°C/min produit le gaz avec le PCI le plus élevé. Les résultats à 800°C/min sont dans le même ordre de grandeur.

Mais, l'avantage se porte sur HC1GO qui nécessite moins d'énergie, pour sa production, que HC2GO (cf. Chapitre III - Bilan énergétique). Par ailleurs, le scénario à 800°C/min est également défavorable nécessitant une consommation plus énergétique. Sans oublier que GO (biomasse humide) nécessite également un procédé de séchage avant gazéification. Par conséquent, le scénario le plus favorable pour atteindre des valeurs de PCI similaires serait la gazéification de HC1GO à 400°C/min.

IV.3.3.6.b Cas de l'AB

Dans le cas de la matrice AB, c'est la pyrolyse du HC1AB à 400°C/min qui produit le gaz avec le plus haut PCI (7,98 MJ/kg - figure IV-19 b1).

Par ailleurs, la gazéification de HC1AB à 800°C/min est considérée comme le cas le plus favorable puisqu'elle produit le gaz avec le PCI le plus élevé (7,94 MJ/kg - figure IV-19 b2).

Finalement, les hydrochars HC1, générés à SF = 0,10, produisent le syngas avec le PCI le plus élevé par rapport aux résultats de HC2 (SF = 0,28) et des biomasses brutes. Ce résultat

montre ainsi l'effet bénéfique du couplage de l'HTC avec la pyrolyse et la gazéification de GO et AB. En revanche il suggère que la sévérité du procédé HTC présente un impact négatif.

IV.4 Synthèse

L'étude du couplage de l'HTC avec la pyrolyse et la gazéification a été présentée dans ce chapitre. Durant ce travail, deux hydrochars avec la plus faible et la plus forte teneur en carbone fixe ont été choisis. Chaque hydrochar est produit à un niveau de sévérité différent afin de quantifier l'effet de l'HTC sur cette combinaison de procédés.

Dans un premier temps, l'étude cinétique de la pyrolyse des hydrochars a été réalisée en utilisant une ATG avec des vitesses de chauffe élevées (100, 400 et 800°C/min). Selon les résultats des pertes de masse, l'HTC a amélioré la stabilité thermique des échantillons en augmentant les températures caractéristiques de la décomposition T_i, T_{max} et T_f.

Par ailleurs, l'analyse cinétique utilisant les méthodes isoconversionnelles de Flynn-Wall-Qzawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) et Friedman a montré que FWO a conduit à une meilleure régression linéaire pour l'estimation de l'énergie d'activation. Celle-ci a montré des évolutions différentes en fonction du taux de conversion pour chaque échantillon testé. Par exemple elle a augmenté progressivement dans le cas de l'AB brute et de ses hydrochars. D'ailleurs, cette analyse cinétique a montré que l'impact de l'HTC sur la décomposition des hydrochars lors de la pyrolyse dépend de la nature de la biomasse traitée.

En outre, on a trouvé que la composition chimique affecte la dégradation de la biomasse brute. En effet, suite à un fractionnement de la biomasse, il a été constaté que la lignine extraite de l'AB a favorisé la stabilité du matériau, en présentant une plus grande Ea à des conversions plus élevées (α>0,8).

Quant aux analyses thermodynamiques, elles ont montré que la différence entre Ea et ΔH est comprise entre 4,5 et 6,9 kJ/mol pour tous les échantillons. Ce résultat confirme le potentiel de la pyrolyse des hydrochars étudiés, mais montre qu'elle est non spontanée en raison des valeurs positives de ΔG. Elle nécessite ainsi de l'énergie pour que la réaction se produise. Enfin, des valeurs ΔS négatives ont montré que le désordre du produit pyrolytique était inférieur à celui de la matière première tout au long de la conversion pyrolytique.

Finalement, les effets des conditions opératoires telles que la vitesse de chauffe, la nature de l'atmosphère réactive et la sévérité de l'HTC sur les rendements des produits et la composition du syngas obtenu ont été étudiés.

L'augmentation de la vitesse de chauffe a engendré les mêmes effets, observés durant l'étude préliminaire, sur la distribution des produits et la composition du gaz issu de la pyrolyse et gazéification des hydrochars. Les tendances au niveau de H_2/CO et PCI ont été similaires.

Pour l'effet du milieu réactif, il a été clairement vu que l'enrichissement de l'oxygène dans le gaz impacte la distribution des produits en augmentant le rendement du gaz. De plus, l'oxygène affecte les équilibres chimiques et, par conséquent, la composition du syngas. Dans le cas de la pyrolyse, H_2 était le produit majoritaire gazeux dans le mélange, tandis que pour la gazéification, son rendement a diminué ce qui a engendré une diminution de H_2/CO et du PCI.

Concernant l'effet de la sévérité, on a trouvé que les hydrochars les plus carbonisés (SF = 0,28) ont présenté le rendement en char le plus élevé en raison de leur teneur élevée en carbone fixe. En outre, on a observé que les teneurs en H_2 et CH_4 ont augmenté alors que celles de CO et CO_2 ont diminué avec l'augmentation de la sévérité de l'HTC. Cependant en comparant les

résultats de HC2 (SF = 0,28) et des biomasses brutes, on a trouvé que les hydrochars HC1, générés à SF = 0,10, ont produit le syngas avec le PCI le plus élevé. Ce résultat confirme ainsi l'effet bénéfique de l'HTC sur la pyrolyse et la gazéification de GO et AB.

IV.5 Références

[1] D. Sangare *et al.*, “Modeling of *Agave Salmiana* bagasse conversion by hydrothermal carbonization (HTC) for solid fuel combustion using surface response methodology,” *AIMS Energy*, vol. 8, no. 4, pp. 538–562, 2020, doi: 10.3934/energy.2020.4.538.

[2] K. Jayaraman, I. Gokalp, S. Petrus, V. Belandria, and S. Bostyn, “Energy recovery analysis from sugar cane bagasse pyrolysis and gasification using thermogravimetry, mass spectrometry and kinetic models,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 132, pp. 225–236, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.jaap.2018.02.003.

[3] M. Shahbaz, T. Al-Ansaria, G. Mckay, S. Yusup, and M. Inayat, “Optimization Study of H2/CO Ratio in the Steam Gasification of PKS using Coal Bottom ash for fuel Production through Response Surface Methodology,” in *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. 48, S. Pierucci, F. Manenti, G. L. Bozzano, and D. Manca, Eds., in 30 European Symposium on Computer Aided Process Engineering, vol. 48. , Elsevier, 2020, pp. 1021–1026. doi: 10.1016/B978-0-12-823377-1.50171-3.

[4] F. Marques Mota *et al.*, “Toward an Effective Control of the H_2 to CO Ratio of Syngas through CO_2 Electroreduction over Immobilized Gold Nanoparticles on Layered Titanate Nanosheets,” *ACS Catal.*, vol. 8, no. 5, pp. 4364–4374, May 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b00647.

[5] J. Wang *et al.*, “Effectively Tuning the Ratio of CO and H_2 into Syngas through CO_2 Electrochemical Reduction over a Wide Potential Range on a ZnO Nanosheet via Ni Doping,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 5, no. 5, pp. 5531–5539, May 2022, doi: 10.1021/acsaem.1c03419.

[6] J. Dong *et al.*, “Effect of Operating Parameters and Moisture Content on Municipal Solid Waste Pyrolysis and Gasification,” *Energy Fuels*, vol. 30, no. 5, pp. 3994–4001, May 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00042.

[7] C. Gai and Y. Dong, “Experimental study on non-woody biomass gasification in a downdraft gasifier,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, no. 6, pp. 4935–4944, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.12.031.

[8] L. Shi, Q. Liu, X. Guo, W. He, and Z. Liu, “Pyrolysis of coal in TGA: Extent of volatile condensation in crucible,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 121, pp. 91–95, May 2014, doi: 10.1016/j.fuproc.2014.01.013.

[9] A. Anca-Couce *et al.*, “Biomass pyrolysis TGA assessment with an international round robin,” *Fuel*, vol. 276, p. 118002, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118002.

[10] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, “Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis,” *Fuel*, vol. 86, no. 12–13, pp. 1781–1788, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.

[11] X. Chen *et al.*, “Pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass components in the presence of CaO,” *Bioresour. Technol.*, vol. 287, p. 121493, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121493.

[12] J. Liang, J. Chen, S. Wu, C. Liu, and M. Lei, "Comprehensive insights into cellulose structure evolution *via* multi-perspective analysis during a slow pyrolysis process," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 2, no. 8, pp. 1855–1862, 2018, doi: 10.1039/C8SE00166A.
[13] D. Sangaré, S. Bostyn, M. Moscosa Santillán, P. García-Alamilla, V. Belandria, and I. Gökalp, "Comparative pyrolysis studies of lignocellulosic biomasses: Online gas quantification, kinetics triplets, and thermodynamic parameters of the process," *Bioresour. Technol.*, vol. 346, p. 126598, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126598.
[14] D. Sangaré, V. Belandria, S. Bostyn, M. Moscosa-Santillan, and I. Gökalp, "Pyro-gasification of lignocellulosic biomass: online quantification of gas evolution with temperature, effects of heating rate, and stoichiometric ratio," *Biomass Convers. Biorefinery*, Aug. 2022, doi: 10.1007/s13399-022-03103-x.
[15] Q. M. K. Waheed, M. A. Nahil, and P. T. Williams, "Pyrolysis of waste biomass: investigation of fast pyrolysis and slow pyrolysis process conditions on product yield and gas composition," *J. Energy Inst.*, vol. 86, no. 4, pp. 233–241, Nov. 2013, doi: 10.1179/1743967113Z.00000000067.
[16] M. Niu, Y. Huang, B. Jin, and X. Wang, "Oxygen Gasification of Municipal Solid Waste in a Fixed-bed Gasifier," *Chin. J. Chem. Eng.*, vol. 22, no. 9, pp. 1021–1026, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.cjche.2014.06.026.
[17] D. Sangare, "Experimental and Simulation Study of the Hydrothermal Carbonization of Biomasses for the Production of Synthetic Fuels," 2021.
[18] L. Chen, Y. Liao, Z. Guo, Y. Cao, and X. Ma, "Products distribution and generation pathway of cellulose pyrolysis," *J. Clean. Prod.*, vol. 232, pp. 1309–1320, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.06.026.
[19] Q. Wang, H. Song, S. Pan, N. Dong, X. Wang, and S. Sun, "Initial pyrolysis mechanism and product formation of cellulose: An Experimental and Density functional theory(DFT) study," *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, p. 3626, Feb. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-60095-2.
[20] A.D.Smith, M. Landoll, M. Falls, and M. T. Holtzapple, "15 - Chemical production from lignocellulosic biomass: thermochemical, sugar and carboxylate platforms," in *Bioalcohol Production*, K. Waldron, Ed., in Woodhead Publishing Series in Energy. , Woodhead Publishing, 2010, pp. 391–414. doi: 10.1533/9781845699611.5.391.
[21] J. Li, L. Pan, M. Suvarna, Y. W. Tong, and X. Wang, "Fuel properties of hydrochar and pyrochar: Prediction and exploration with machine learning," *Appl. Energy*, vol. 269, p. 115166, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115166.
[22] M. Volpe and L. Fiori, "From olive waste to solid biofuel through hydrothermal carbonisation: The role of temperature and solid load on secondary char formation and hydrochar energy properties," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 124, pp. 63–72, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.02.022.
[23] G. Gonnella, G. Ischia, L. Fambri, and L. Fiori, "Thermal Analysis and Kinetic Modeling of Pyrolysis and Oxidation of Hydrochars," *Energies*, vol. 15, no. 3, p. 950, Jan. 2022, doi: 10.3390/en15030950.
[24] J. Cai *et al.*, "Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, pp. 2705–2715, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.113.

[25] M. Asbik, T. Boushaki, V. Belandria, S. Bostyn, and B. Sarh, “Suitable Thermochemical Conversion Technology for Organic Waste Recovery in Developing Countries,” in *Waste Management in Developing Countries*, H. El Bari and C. Trois, Eds., in Waste as a Resource. , Cham: Springer International Publishing, 2023, pp. 221–251. doi: 10.1007/978-3-031-28001-6_12.

[26] F. G. Fonseca, A. Anca-Couce, A. Funke, and N. Dahmen, “Challenges in Kinetic Parameter Determination for Wheat Straw Pyrolysis,” *Energies*, vol. 15, no. 19, p. 7240, Oct. 2022, doi: 10.3390/en15197240.

[27] S. Vyazovkin and C. A. Wight, “Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data,” *Thermochim. Acta*, 1999.

[28] S. Vyazovkin *et al.*, “ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations,” *Thermochim. Acta*, vol. 590, pp. 1–23, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.tca.2014.05.036.

[29] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, and N. Sbirrazzuoli, “ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data,” *Thermochim. Acta*, vol. 520, no. 1–2, pp. 1–19, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034.

[30] M. P. Olszewski, P. J. Arauzo, P. A. Maziarka, F. Ronsse, and A. Kruse, “Pyrolysis Kinetics of Hydrochars Produced from Brewer’s Spent Grains,” *Catalysts*, vol. 9, no. 7, p. 625, Jul. 2019, doi: 10.3390/catal9070625.

[31] J. Li, P. Zhao, T. Li, M. Lei, W. Yan, and S. Ge, “Pyrolysis behavior of hydrochar from hydrothermal carbonization of pinewood sawdust,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 146, p. 104771, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.jaap.2020.104771.

[32] S. Wang *et al.*, “Effect of hydrothermal carbonization pretreatment on the pyrolysis behavior of the digestate of agricultural waste: A view on kinetics and thermodynamics,” *Chem. Eng. J.*, vol. 431, p. 133881, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.133881.

[33] K. Jayaraman, I. Gokalp, and S. Bostyn, “High ash coal pyrolysis at different heating rates to analyze its char structure, kinetics and evolved species,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 113, pp. 426–433, May 2015, doi: 10.1016/j.jaap.2015.03.007.

[34] D. Saha, A. Sinha, S. Pattanayak, and B. Roy, “Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of plastic grocery bag based on thermogravimetric data using iso-conversional methods,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 1, pp. 391–406, Jan. 2022, doi: 10.1007/s13762-020-03106-z.

[35] D. Sangare, A. Chartier, M. Moscosa-Santillan, I. Gökalp, and S. Bostyn, “Kinetic studies of hydrothermal carbonization of avocado stone and analysis of the polycyclic aromatic hydrocarbon contents in the hydrochars produced,” *Fuel*, vol. 316, p. 123163, May 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.123163.

[36] G. D. Mumbach *et al.*, “Pyrolysis of cocoa shell and its bioenergy potential: evaluating the kinetic triplet, thermodynamic parameters, and evolved gas analysis using TGA-FTIR,” *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 12, no. 3, pp. 723–739, Mar. 2022, doi: 10.1007/s13399-020-01058-5.

[37] J. L. F. Alves *et al.*, “Bioenergy potential of red macroalgae Gelidium floridanum by pyrolysis: Evaluation of kinetic triplet and thermodynamics parameters,” *Bioresour. Technol.*, vol. 291, p. 121892, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121892.

[38] A. Soria-Verdugo *et al.*, "Comparison of wood pyrolysis kinetic data derived from thermogravimetric experiments by model-fitting and model-free methods," *Energy Convers. Manag.*, vol. 212, p. 112818, May 2020, doi: 10.1016/j.enconman.2020.112818.
[39] R. Yahav Spitzer, Y. Z. Belete, H. A. Johnson, S. Kolusheva, V. Mau, and A. Gross, "Hydrothermal carbonization reaction severity as an indicator of human-excreta-derived hydrochar properties and it's combustion," *Sci. Total Environ.*, vol. 872, p. 162176, May 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.162176.
[40] A. Anca-Couce, A. Berger, and N. Zobel, "How to determine consistent biomass pyrolysis kinetics in a parallel reaction scheme," *Fuel*, vol. 123, pp. 230–240, May 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2014.01.014.
[41] P. Zong *et al.*, "Pyrolysis behavior and product distributions of biomass six group components: Starch, cellulose, hemicellulose, lignin, protein and oil," *Energy Convers. Manag.*, vol. 216, p. 112777, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.enconman.2020.112777.
[42] A. Missaoui, S. Bostyn, V. Belandria, B. Cagnon, B. Sarh, and I. Gökalp, "Hydrothermal carbonization of dried olive pomace: Energy potential and process performances," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 128, pp. 281–290, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.09.022.
[43] A. Missaoui, "A. Study of biomass conversion into energy by hydrothermal process of carbonization: Characterization of products formed from olive pomace," PhD Thesis, Université d'Orléans, France, 2018.
[44] C. Fabiani, A. Pisello, M. Barbanera, L. Cabeza, and F. Cotana, "Assessing the Potentiality of Animal Fat Based-Bio Phase Change Materials (PCM) for Building Applications: An Innovative Multipurpose Thermal Investigation," *Energies*, vol. 12, no. 6, p. 1111, Mar. 2019, doi: 10.3390/en12061111.
[45] M. S. Ahmad *et al.*, "Pyrolysis, kinetics analysis, thermodynamics parameters and reaction mechanism of Typha latifolia to evaluate its bioenergy potential," *Bioresour. Technol.*, vol. 245, pp. 491–501, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.08.162.
[46] S. Ch. Turmanova, S. D. Genieva, A. S. Dimitrova, and L. T. Vlaev, "Non-isothermal degradation kinetics of filled with rise husk ash polypropene composites," *Express Polym. Lett.*, vol. 2, no. 2, pp. 133–146, 2008, doi: 10.3144/expresspolymlett.2008.18.
[47] J. Ma *et al.*, "Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of the hydrochars derived from co-hydrothermal carbonization of sawdust and sewage sludge using thermogravimetric analysis," *J Ma*, p. 9, 2019.
[48] T. Shen *et al.*, "Comprehensive study on the pyrolysis process of chestnut processing waste (chestnut shells): Kinetic triplet, thermodynamic, in-situ monitoring of evolved gasses and analysis biochar," *Fuel*, vol. 331, p. 125944, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2022.125944.
[49] R. Kaur, P. Gera, M. K. Jha, and T. Bhaskar, "Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (Ricinus communis) residue using thermogravimetric analysis," *Bioresour. Technol.*, vol. 250, pp. 422–428, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2017.11.077.
[50] N. Agnihotri and M. K. Mondal, "Thermal analysis, kinetic behavior, reaction modeling, and comprehensive pyrolysis index of soybean stalk pyrolysis," *Biomass Convers. Biorefinery*, Feb. 2023, doi: 10.1007/s13399-023-03807-8.
[51] J. Li *et al.*, "Comparative Study on Pyrolysis Kinetics Behavior and High-Temperature Fast Pyrolysis Product Analysis of Coastal Zone and Land Biomasses," *ACS Omega*, vol. 7, no. 12, pp. 10144–10155, Mar. 2022, doi: 10.1021/acsomega.1c06363.

[52] W. Liu, X. Zheng, Y. Feng, Z. Ying, B. Wang, and B. Dou, “Prediction and optimization of hydrogen-rich gas production from sewage sludge via a combined process of hydrothermal carbonization, pyrolysis, and reforming,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 293, p. 117462, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.enconman.2023.117462.
[53] R. García, C. Pizarro, A. G. Lavín, and J. L. Bueno, “Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data,” *Fuel*, vol. 117, pp. 1139–1147, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2013.08.049.
[54] J. G. Speight, “8 - Assessing fuels for gasification: analytical and quality control techniques for coal,” in *Gasification for Synthetic Fuel Production*, R. Luque and J. G. Speight, Eds., in Woodhead Publishing Series in Energy. , Woodhead Publishing, 2015, pp. 175–198. doi: 10.1016/B978-0-85709-802-3.00008-4.
[55] H. Chang *et al.*, “Study on the Pyrolysis Characteristics of a Typical Low Rank Coal with Hydrothermal Pretreatment,” *Energy Fuels*, vol. 33, no. 5, pp. 3871–3880, May 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b04312.
[56] P. Zhao *et al.*, “Value-added products from pyrolysis of hydrochar derived from polyvinyl chloride and alkali coal,” *J. Clean. Prod.*, vol. 329, p. 129769, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.129769.
[57] W. Wang, W.-H. Chen, and M.-F. Jang, “Characterization of Hydrochar Produced by Hydrothermal Carbonization of Organic Sludge,” *Future Cities Environ.*, vol. 6, no. 1, p. 13, Dec. 2020, doi: 10.5334/fce.102.

Conclusions et perspectives

La motivation principale de cette thèse a été d'évaluer la carbonisation hydrothermale (HTC) comme procédé de conversion des déchets agricoles en vecteurs énergétiques solides. Durant cette étude, les grignons d'olive (GO) et la bagasse d'Agave Salmiana (AB) ont été considérés comme bons candidats pour l'HTC compte tenu leurs teneurs en eau élevées atteignant jusqu'à 70 %.

Trois approches expérimentales ont été d'abord étudiés pour évaluer la composition chimique des GO et de l'AB. Les méthodes présentées étaient Van Soest, Carrier-Malardier et Collard. La comparaison de ces méthodes a montré que les résultats des compositions étaient tributaires de la méthode. En effet, ces méthodes présentent l'utilisation de solvants d'extraction différents.

La méthode de Van Soest a montré des inconvénients liés aux incertitudes au niveau de la teneur de cellulose et à des problèmes de sous-estimations d'hémicellulose. La méthode de Carrier-Malardier a permis d'éviter la surestimation de l'hémicellulose en éliminant la lignine (étape de délignification réalisée en amont de l'attaque basique appliqué pour déterminer l'hémicellulose et la cellulose). Cette méthode a permis également d'extraire des résidus spécifiques (holocellulose par exemple). La méthode de Collard a présenté l'avantage de ne pas nécessiter autant d'étapes que durant Carrier-Malardier. Cependant elle a présenté un inconvénient lié à la surestimation de la lignine (en raison d'une exposition prolongée à l'acide sulfurique).

Au vu des résultats obtenus, ce travail a permis ainsi de proposer une stratégie pour choisir la meilleure méthode adaptée en fonction des objectifs recherchés. La méthode de fractionnement de la biomasse est recommandée si des résidus particuliers doivent être isolés et étudiés. Au cours de cette thèse, la lignine a été extraite de l'AB grâce à cette méthode pour étudier ensuite sa pyrolyse. En revanche, dans le cas d'une détermination globale de la composition de la biomasse il vaut mieux opter pour la procédure la plus simple qui engendre le moins d'erreurs expérimentales.

L'effet de l'HTC sur les deux matrices traitées GO et AB a été étudié. D'une manière générale il s'est avéré qu'il existe des similarités entre les deux biomasses traitées, au niveau des tendances observées concernant les analyses élémentaires, immédiates et les paramètres énergétiques déterminés.

Les propriétés des GO et de l'AB ont été ainsi améliorées après HTC. Leurs teneurs en carbone fixe et leurs pouvoir calorifiques ont augmenté. Tandis que leur humidité, leur teneur en matières volatiles et en cendres ont diminué. Ces tendances ont été étudiées grâce à un plan de Doehlert. Ce plan a été utilisé pour modéliser et analyser le procédé de l'HTC dans lequel les propriétés des hydrochars sont influencées notamment par la température et la durée de traitement. De plus, l'analyse des surfaces de réponses issues de ce plan, ont permis d'identifier les zones de travail optimales de production des hydrochars en fonction des critères spécifiques à leur application comme combustibles.

Il s'est avéré que lorsque la température et la durée de traitement ont augmenté, les teneurs en oxygène, en humidité et en matières volatiles ont diminué pour les deux biomasses. Cependant, leur teneur en carbone fixe et leur PCS ont augmenté. Leur taux de cendres, quant à lui, a évolué en fonction de la solubilité des matières inorganiques dans les conditions sous-critiques de l'eau. Par ailleurs, le rendement massique et le rendement énergétique ont été

maximisés à basse température et à courte durée (180°C- 30 min), ce qui rend l'HTC comme procédé bénéfique dans le cas des deux biomasses en ceci dans une gamme de faible sévérité.

Pour démontrer l'intérêt de l'HTC, le bilan énergétique global de l'HTC a été établi. Trois scénarios visant le traitement de la phase liquide ont été analysés dans des conditions adiabatiques, stationnaires et de démarrage. Les résultats obtenus ainsi que les surfaces de réponse ont permis l'évaluation du bilan énergétique du process. La température et la durée de traitement sont des paramètres affectant le bilan énergétique. Il en ressort que l'excédent énergétique du bilan a diminué à mesure que ces deux paramètres augmentaient, jusqu'à devenir négatif à 250°C-30 min. Par ailleurs, l'étude de ce bilan a permis de révéler que l'exploitation des produits de l'HTC peut être une source d'énergie d'autant plus importante que la sévérité diminue. Par ailleurs, il est évident que pour arriver à un bilan positif il faut exploiter toutes les sources d'énergies rejetées en s'appuyant sur le recyclage des flux thermiques par la mise en place d'échangeur thermique. Cette démarche a montré que dans toutes nos situations (régimes de fonctionnement : adiabatique, stable et démarrage) le bilan énergétique était positif. Par ailleurs, le chauffage du réacteur peut se faire par voie solaire.

Ainsi, ces bilans positifs donnent plus de réalité à cette voie de traitement de la biomasse mais pour tendre vers une exploitation industrielle, il est nécessaire de penser au devenir du liquide résiduel au travers de sa valorisation.

En effet, la phase liquide contient des substances potentiellement toxiques ou dangereuses qu'il est nécessaire d'éliminer pour son rejet en milieu naturel. Mais ce liquide peut être valorisé de différentes manières. Il peut servir d'engrais pour les microalgues et les cultures agricoles, de matière première pour la production de biogaz par digestion anaérobie, ou être recyclée dans le procédé HTC. Les résidus d'huile des effluents liquides peuvent également être valorisés énergétiquement s'ils sont récupérés en quantités importantes.

Au cours de cette thèse nous nous sommes également intéressés à évaluer le potentiel énergétique des hydrochars des GO et de l'AB par pyrolyse et gazéification.

Dans un premier temps, une étude préliminaire a été menée sur la pyrolyse et la gazéification de la cellulose (constituant majeur de la biomasse lignocellulosique) afin de montrer l'impact des vitesses de chauffe non conventionnelles utilisées dans ce travail. Elle s'appuie sur l'utilisation d'une micro-chromatographie en phase gazeuse (µGC) couplée à un analyseur thermogravimétrique (ATG). Cette étude a permis de mettre en évidence l'effet de la vitesse de chauffe, du type de creuset et du milieu réactionnel sur la décomposition thermique de cette matière. Ce travail a désormais servi comme base d'informations sur lesquelles nous nous sommes basés dans la suite de la thèse.

La vitesse de chauffe et le milieu réactionnel (inerte et oxydant) ont également impacté la distribution des produits ainsi que la composition de la phase gazeuse issue de ces procédés. Le rendement en gaz riche en H_2 et CO s'est avéré optimal à des vitesses de chauffe élevées (jusqu'à 800°C/min) engendrant des augmentations des valeurs de H_2/CO et du PCI.

En outre, l'effet du rapport stœchiométrique (ER) a été non significatif sur les pertes de masses de la cellulose. Cependant, l'ER a influencé la distribution des produits ainsi que la composition du gaz. Une valeur d'ER égale à 0,1 s'est avérée d'être la plus favorable pour la production de gaz avec le PCI le plus élevé. Cette condition a été fixée pour la suite des expériences.

Parallèlement, une méthodologie expérimentale a été mise en place pour comprendre le mécanisme de la pyrolyse de la cellulose. Cette méthodologie a utilisé différentes techniques analytiques, telles que la chromatographie en phase gazeuse (CPG), la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Ces méthodes ont permis d'identifier et quantifier les intermédiaires non détectées par µGC. Cette approche s'est avérée prometteuse et peut faire l'objet de recherches futures.

Afin de quantifier l'effet de l'HTC sur les étapes de pyrolyse et de gazéification, deux hydrochars ont été choisis ayant la plus faible et la plus forte teneur en carbone fixe, produits à deux niveaux de sévérité différents.

Une étude cinétique de la pyrolyse de ces hydrochars a été d'abord menée en appliquant les modèles isoconversioinnels suivants : FWO, KAS et Friedman.

Selon les résultats, FWO a été le modèle le plus efficace pour l'estimation de l'énergie d'activation, grâce à des relations de linéarité obtenues pour des taux de conversion du solide compris entre 0,1 et 0,7 avec un R^2 de l'ordre de 0,9.

Ces énergies d'activation sont dépendantes de la composition en polymères lignocellulosiques de la biomasse. Il a été montré que la lignine extraite de l'AB favorise la stabilité du matériau, en présentant une plus grande énergie d'activation à des conversions plus élevées (α>0,8).

Cette analyse cinétique a ainsi mis en évidence l'impact de l'HTC sur la décomposition des hydrochars lors de la pyrolyse qui dépend de la nature de la biomasse traitée.

Parallèlement, des analyses thermodynamiques ont été réalisées. Elles ont révélé que pour tous les échantillons, la différence entre Ea et ΔH est comprise entre 4,5 et 6,9 kJ/mol. Ce résultat a confirmé le potentiel de la pyrolyse des hydrochars étudiés, mais a démontré qu'en raison des valeurs positives de ΔG, elle est non spontanée. Par ailleurs, les valeurs ΔS négatives ont montré que le désordre du produit pyrolytique pendant la pyrolyse était inférieur à celui de la matière première.

En outre, l'HTC a amélioré la stabilité thermique des échantillons en augmentant les températures caractéristiques de la décomposition T_i, T_{max} et T_f.

Finalement, les effets des conditions opératoires sur les rendements des produits et la composition du syngas ont été étudiés.

La vitesse de chauffe et le milieu réactionnel ont engendré les mêmes effets que lors de l'étude préliminaire, sur la distribution des produits et la composition du gaz issu de la pyrolyse et de la gazéification des hydrochars.

Dans le cas de la pyrolyse, H_2 a été le produit majoritaire dans le mélange gazeux, tandis que pour la gazéification, son rendement a diminué entraînant une diminution de H_2/CO et du PCI.

En outre avec l'augmentation de la sévérité de l'HTC, on a observé que les teneurs en H_2 et CH_4 ont augmenté tandis que celles de CO et CO_2 ont diminué.

Cependant on a trouvé que les hydrochars HC1, générés à SF = 0,10, ont produit le syngas avec le PCI le plus élevé comparé à la biomasse initiale. Ce résultat confirme ainsi l'effet bénéfique de l'HTC sur la pyrolyse et la gazéification de GO et AB.

Cette thèse ouvre plusieurs pistes de recherche pour les études futures sur les différentes thématiques abordées. Voici les perspectives principales qui dégagent de ce travail :

- Il serait intéressant d'exploiter les notions des plans d'expériences établis afin d'évaluer l'effet de l'HTC sur autres types de biomasses humides présentant des intérêts de valorisation telles que les boues de stations d'épuration, les déchets maritimes … etc. Cela enrichira nos bases de données et nous permettra d'orienter l'élaboration de leurs hydrochars correspondants vers des applications prédéfinies cibles en fonction des résultats. Dans ce contexte, il serait également intéressant de partir sur l'étude de mélanges de biomasses et évaluer leurs interactions durant l'HTC.
- Évaluer les limites expérimentales de l'HTC. Par exemple, dans le cas de l'AB, le ratio biomasse/eau était faible contraint par des phénomènes de gonflement de la biomasse en contact avec l'eau. De plus l'agitation était impraticable. Il serait donc intéressant d'exploiter toutes les connaissances acquises à ce stade et de se pencher vers l'échelle pilote afin de surmonter tous les défis liés à l'expérience.
- Compte tenu le potentiel des hydrochars dans la production d'un syngas avec un PCI élevé, il serait bien d'évaluer le bilan énergétique sur la globalité du procédé allant de l'HTC jusqu'à la pyrolyse et la gazéification.
- Il serait important de poursuivre les études sur les différents paramètres qui affectent la dégradation de la matière par ATG. Il conviendrait de tester différents volumes de creusets. De plus il serait bien d'étudier les comportements thermiques des autres constituants de la biomasse, telles que la lignine et l'hémicellulose seules. On pourrait ensuite partir sur des mélanges dans le but de mieux comprendre les effets de leurs interactions au sein des biomasses durant leur dégradation.
- Optimiser l'approche expérimentale d'estimation des intermédiaires de la pyrolyse afin de cibler une étude de modélisation cinétique. Cette étude pourrait ensuite être appliquée à des biomasses autres que la cellulose.

A. Annexe A

Les procédures expérimentales des méthodes analytiques pour quantifier la composition chimique de la biomasse sont présentées dans le chapitre II.
Cette annexe présente les relations mathématiques utilisées durant ces méthodes.

A.1 Méthode de Van Soest

Le schéma descriptif de la méthode de Van Soest est le suivant.

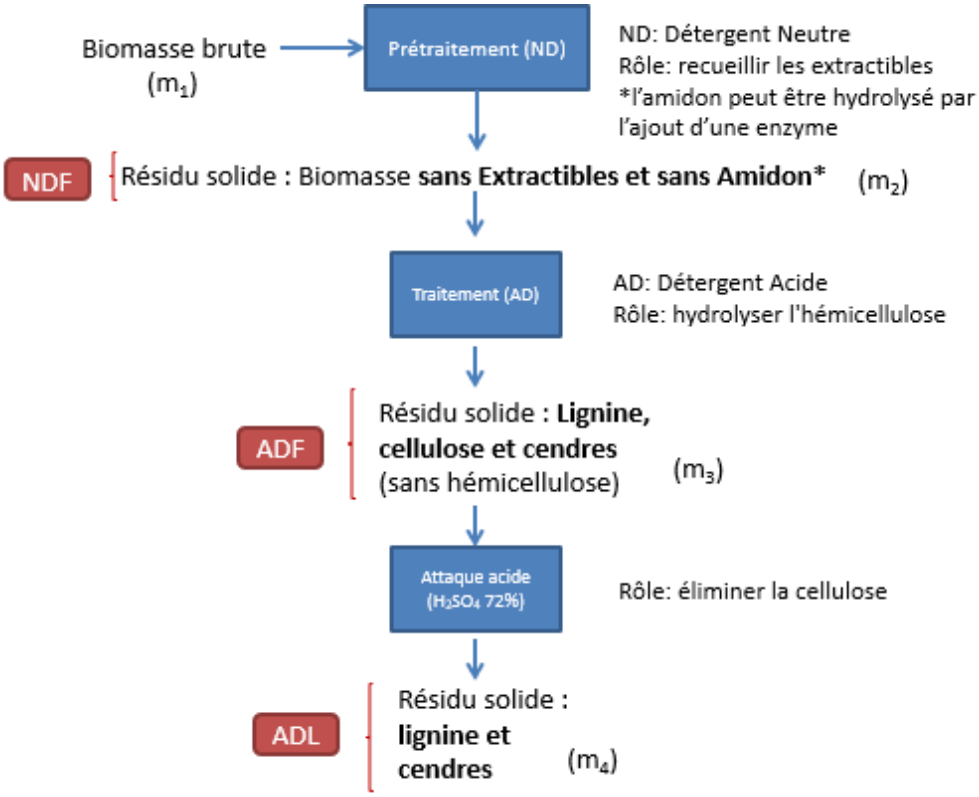


Figure A-1 Schéma descriptif de la méthode de Van Soest

En premier lieu les compositions des solutions détergentes utilisées sont énumérées.

A. La composition de la solution détergente neutre (ND) est la suivante :

- Laurylsulfate de sodium ($C_{12}H_{25}NaO_4S$) 30 g/L
- Ethylènediaminetétraacétate de sodium (EDTA-Na_2) 18,6 g/L
- Di-sodium tétraborate décahydraté ($Na_2B_4O_7$-$10H_2$) 6,81 g/L
- Hydrogénophosphate de sodium (Na_2HPO_4) 4,56 g/L
- Ether monoethylique de l´éthylene glycol ($C_4H_{10}O_2$) 10 ml/L

B. La composition de la solution détérgente acide (AD) est la suivante :

- H_2SO_4 49 g/L (95-97%)
- Hexadecyltriméthylammonium bromure ($C_{19}H_{42}BrN$) 20 g/L

- Détermination des Extractibles

La teneur des extractibles (composés solubles dans ND) est calculée par la formule suivante :

$$\text{Matières solubles (\%)} = \frac{m_1(\text{biomasse}) - m_2(\text{NDF})}{m_1(\text{biomasse})} \times 100 \qquad \text{(E.A-1)}$$

- Détermination de l'Hémicellulose

La teneur d'hémicellulose est déterminée par l'équation suivante :

$$\text{Hémicellulose (\%)} = \frac{m_2(\text{NDF}) - m_3(\text{ADF})}{m_1(\text{biomasse})} \times 100 \qquad \text{(E.A-2)}$$

- Détermination de la Lignine

La teneur en lignine est déterminée par l'équation suivante :

$$\text{Lignine (\%)} = \frac{m_4(\text{ADL})}{m_1(\text{biomasse})} \times 100 \qquad \text{(E.A-3)}$$

- Détermination de la Cellulose

La teneur en cellulose est estimée comme suit :

$$\text{Cellulose (\%)} = \frac{m_3(\text{ADF}) - m_4(\text{ADL})}{m_1(\text{biomasse})} \times 100 \qquad \text{(E.A-4)}$$

Une étape de calcination peut être envisagée afin de déterminer la teneur en cendres.

A.2 Méthode de Carrier-Malardier

L'échantillon est préalablement broyé, tamisé (450µm<dp<500µm) et séché à 105°C pendant 12 h.
Cette méthode est représentée par le schéma suivant (figure A-2).

- Détermination des Extractibles

Les extractibles sont estimées grâce à une extraction Soxhlet avec de l'acétone (300 mL) de 4g (m_1) de biomasse pendant 16 h. Le solide est ensuite récupéré, séché et pesé (m_2).
L'extraction par Soxhlet est également présentée dans cette annexe (partie A.4).
La teneur des extractibles est calculée par la formule suivante :

$$\text{Extractbiles (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \qquad \text{(E.A-5)}$$

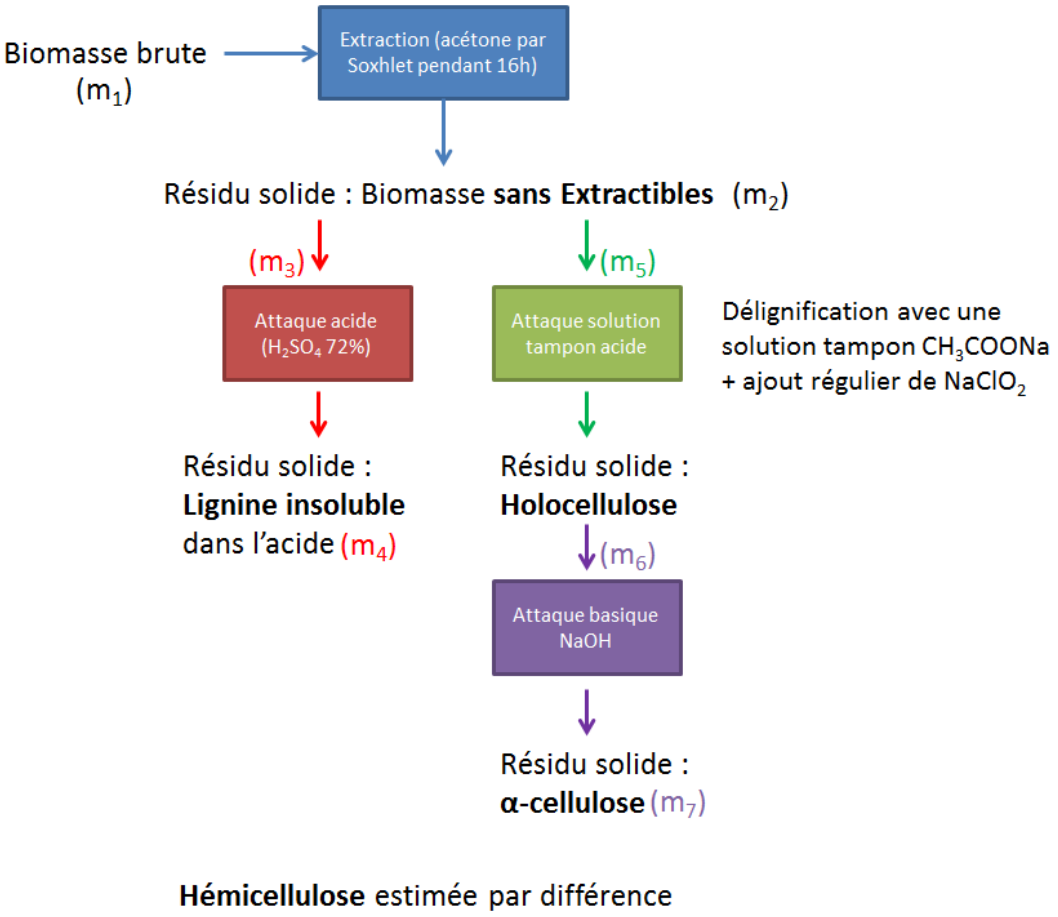


Figure A-2 Schéma descriptif de la méthode de Carrier-Malardier

- Détermination de la Lignine (insoluble dans l'acide)

La teneur en lignine est déterminée par l'équation 6 suite à une attaque acide à l'H_2SO_4 à 72 % (15 mL) sur 1 g (m_3) de biomasse sans extractibles pendant 1 h à température ambiante. Ensuite 560 mL d'eau distillée sont ajoutés et le tout est porté à ébullition, surmonté d'un système de reflux pendant 4 h. Le solide récupéré sur Büchner est lavé à l'eau et séché et pesé (m_4).

$$\text{Lignine (\%)} = \frac{m_4}{m_3} \times (100 - \text{Extractibles}) \qquad \text{(E.A-6)}$$

- Extraction de l'Holocellulose

Pour obtenir l'holocellulose il faut délignifier la matrice de la biomasse dans d'autres termes attaquer la fraction lignine présente. Pour cela, un volume de 80 mL d'une solution tampon acide CH_3COONa (0,1 M et pH=4,8) et un volume de 2 mL d'une solution de $NaClO_2$ (27 %) sont mélangés avec 2 g de résidu sans extractibles. 2 mL de chlorite de sodium sont ajoutés chaque heure pendant 4 h. Tout le mélange est chauffé à 75°C pendant 5h. Ensuite le solide récupéré sur Büchner est lavé à l'eau distillée et 15 mL d'acétone et ensuite séché.

- Détermination de l'α-Cellulose

0,8 g (m_7) d'holocellulose est mélangé avec 5 mL d'une solution NaOH (17,5 %) pendant 5 minutes à température ambiante. Après 2,5 mL de la même solution sont ajoutés deux fois à un

intervalle de temps de 5 min. Un troisième ajout de 2,5 mL de NaOH est réalisé et le tout est mélangé pendant 30 min. Ensuite 16,5 mL d'eau distillée sont ajoutés. Le mélange est filtré sous vide par Büchner, et le solide est lavé avec 50 mL de NaOH de 8,3 %, avec de l'eau distillée et avec de l'acide acétique à 10 % afin de neutraliser le milieu. Le solide est séché et pesé (m_8). La teneur en α-cellulose (résidu insoluble dans la solution basique) est égale à :

$$\alpha - \text{Cellulose } (\%) = \frac{m_7}{m_8} \times (100 - \text{Extractibles} - \text{Lignine}) \qquad \text{(E.A-7)}$$

Le recours à une centrifugation peut faciliter la filtration et la récupération du résidu.

- Détermination de l'Hémicellulose

La fraction en hémicellulose est calculée par différence :

$$\text{Hémicellulose } (\%) = 100 - \text{Extractibles} - \text{Lignine} - (\propto - \text{Cellulose}) \qquad \text{(E.A-8)}$$

A.3 Méthode de Collard

Cette méthode est présentée par le schéma suivant (figure A-3).

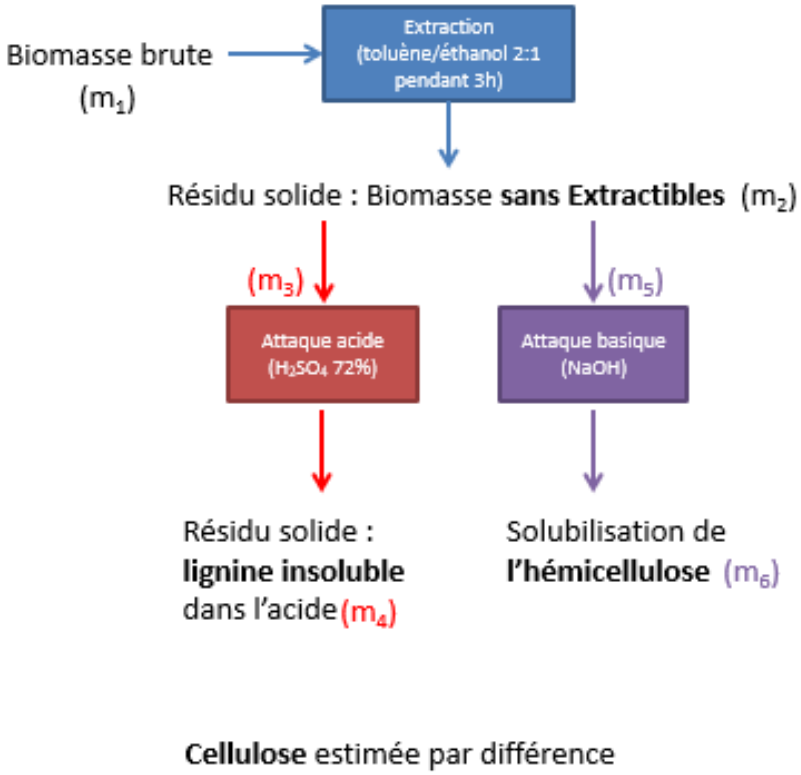


Figure A-3 Schéma descriptif de la méthode de Collard

- Détermination des Extractibles

L'échantillon de biomasse sèche de 3 g (m_1) est dispersé dans 150 mL d'une solution de toluène - éthanol (2:1). Le mélange est mis sous agitation pendant 3 h à température ambiante. Après le mélange est filtré sous vide par Büchner. Le résidu solide est séché à 105°C pendant 2 h et ensuite pesé (m_2). Le pourcentage des extractibles est calculé comme suit :

$$\text{Extractibles (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \qquad \text{(E.A-9)}$$

- Détermination de la Lignine (insoluble dans l'acide)

un gramme (m_3) de résidu sans extractibles est mélangé avec 30 mL d'une solution d'acide sulfurique de 72 %. Le mélange est maintenu à une température entre 8°C et 15°C pendant 24 h. Ensuite 300 mL d'eau distillée est ajouté au mélange et le tout est porté à ébullition avec reflux pendant une heure. Le solide récupéré par filtration Büchner, et il est lavé sur filtre 3 fois avec 150 mL d'eau distillée (pour éliminer les ions SO_2^{-4}). Le résidu est à la fin séché (105°C pendant 24 h) et pesé (m_4). La fraction en lignine insoluble est exprimée comme étant égale à :

$$\text{Lignine (\%)} = \frac{m_4}{m_3} \times (100 - \text{Extractibles}) \qquad \text{(E.A-10)}$$

- Détermination de l'Hémicellulose

Un volume de 150 mL d'une solution de NaOH de concentration 20 g/L est mélangé avec 1 g (m_5) de résidu sans extractibles. Le tout est placé dans un ballon et porté à ébullition avec un système de reflux pendant 3,5 h. Une filtration sous vide Büchner est réalisée et le solide est lavé 4 fois avec 150 mL d'eau distillée (pour éliminer les ions Na+). Le solide est séché (105°C pendant 24 h) et pesé (m_6). La teneur en hémicellulose HC (%) est déterminée comme suit :

$$\text{Hémicellulose (\%)} = \frac{m_5 - m_6}{m_5} \times (100 - \text{Extractibles}) \qquad \text{(E.A-11)}$$

Le recours à une centrifugation peut faciliter la filtration et la récupération du résidu.

- Détermination de la cellulose

La fraction en cellulose est calculée éventuellement par différence :

$$\text{Cellulose (\%)} = 100 - \text{Extractibles} - \text{Lignine} - \text{Hémicellulose} \qquad \text{(E.A-12)}$$

A.4 Méthode Soxhlet

La teneur en extractibles pour la méthode de Carrier-Malardier a été déterminée à l'aide de l'extraction Soxhlet. Le dispositif expérimental est présenté dans la figure ci-dessous.

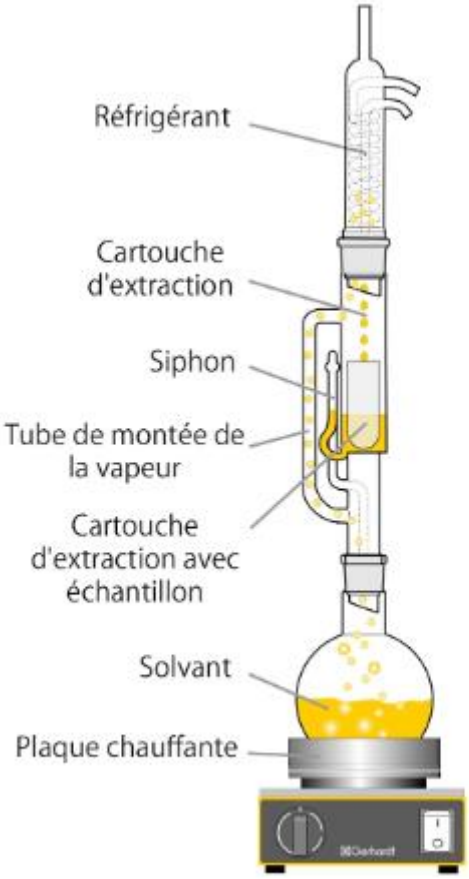


Figure A- 4 Schéma descriptif du dispositif de l'extraction Soxhlet

Durant le chauffage, les vapeurs du solvant traversent le système en passant à travers l'échantillon placé dans la cartouche, pour se condenser au niveau du réfrigèrent et s'écouler sur l'échantillon.

Une fois que le liquide dépasse le niveau de débordement dans l'extracteur, un siphon aspire la solution et le liquide retombe dans le ballon de distillation, transportant ainsi les matières extraites. Ensuite, ces dernières sont laissées dans le ballon et les vapeurs fraiches de solvant passent à nouveau dans l'extracteur effectuant ainsi un nouveau cycle d'extraction.

Dans ce travail le chauffage du ballon a été fixé à 56,5°C ; la température d'ébullition de l'acétone dans les conditions normales.

B. Annexe B

Les procédures expérimentales appliquées durant le chapitre III liées à l'HTC et à la caractérisation de l'hydrochar sont présentées dans cette annexe.

B.1 Caractérisation des matières premières et hydrochars

B.1.1 Analyse Ultime

L'analyse ultime élémentaire permet de déterminer la composition massique d'un échantillon en carbone, hydrogène, azote, soufre et oxygène. L'analyseur FLASH 2000 CHNOS/O (Thermo Scientific) a été utilisé. Une masse entre 0,5 et 1 mg d'échantillon est placée dans une nacelle en étain (dosage CHNS) ou en argent (dosage O). Pour mesurer le CHNS, les échantillons sont brûlés rapidement dans l'oxygène à 1000°C. La combustion transforme le carbone, l'hydrogène, l'azote, et le soufre en CO_2, H_2O, NO_2 et SO_2, respectivement. Quant à la teneur en oxygène, elle est déterminée par pyrolyse de l'échantillon à 950°C sous hélium. Les mélanges des gaz ainsi produits traverse des colonnes chromatographiques, où les différents composants sont élués successivement et détectés par des détecteurs à conductivité thermique. Les teneurs de C, H, N, S et O sont estimées à l'aide d'un étalonnage effectué avec des substances de référence (sulfanilamide et BBOT).

Estimation des ratios H/C et O/C

Les rapports H/C et O/C sont des ratios molaires, ainsi pour les estimer il faut diviser les fractions massiques de H, C et O (déterminées par l'analyse ultime) par leurs masses molaires correspondantes.

B.1.2 Analyse immédiate

L'analyse immédiate comprend la détermination des taux d'humidité, des matières volatiles, du carbone fixe et de cendres. Ces propriétés sont déterminées à partir de données d'analyse thermogravimétrique (ATG) sauf le taux d'humidité qui est estimé par méthode gravimétrique.
Le protocole suivant est appliqué :

- Une masse d'environ 50 mg est prise de chaque échantillon afin d'effectuer l'ATG.
- La programmation de la température (figure B-1) est effectuée conformément aux normes européennes pour la détermination des propriétés d'analyse immédiate des matériaux :

1. Une rampe de chauffage de 10°C/min de 25°C à 900°C sous atmosphère inerte avec un débit d'azote N_2 de 79 mL/min
2. Un palier isotherme de 7 minutes à 900°C sous atmosphère inerte
3. Une rampe de refroidissement à 40°C/min de 900°C à la température de combustion (biomasse : 550°C, hydrochar : 815°C)
4. Un palier isotherme de 2 heures à la température choisie pour garantir la combustion totale de l'échantillon avec des débits de 79 mL/min pour N_2 et 21 mL/min pour O_2.

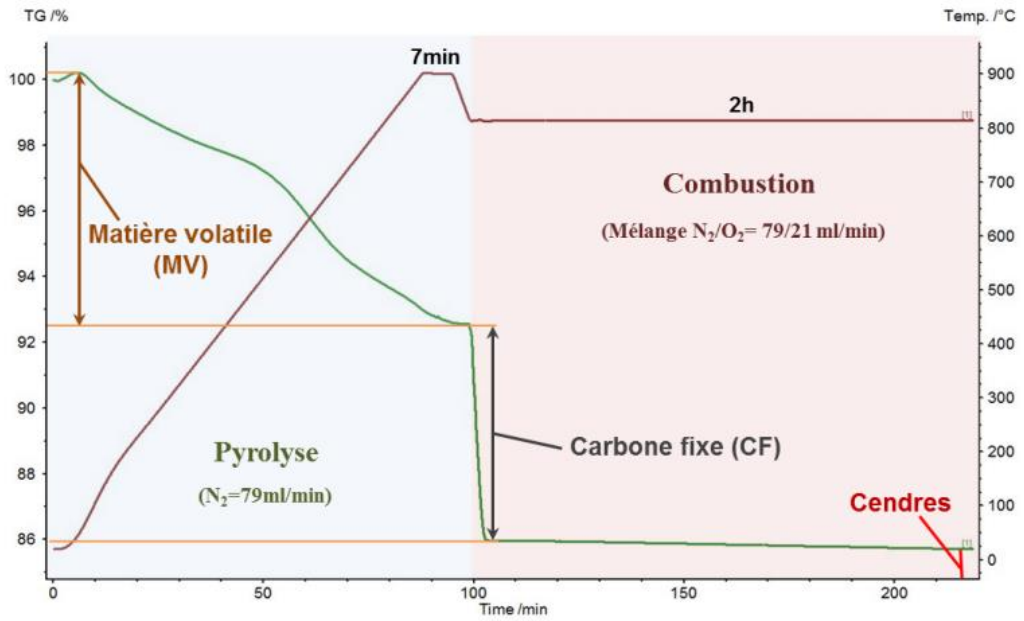


Figure B- 1 Programme de chauffage en vue d'une analyse immédiate par ATG

B.1.2.1 Taux d'humidité

Le taux d'humidité (TH) d'un échantillon est déterminé par méthode gravimétrique selon la norme EN 14774-3: 2009: E (CEN, 2009a). 7 g sont placés dans une étuve à 105°C. On considère que la masse est stabilisée après 24 heures de séchage. La perte de masse correspond à la teneur massique en TH de l'échantillon.

B.1.2.2 Matières volatiles

La procédure de détermination du taux des matières volatiles (MV) est réalisée selon la norme EN 15148: 2009: E (CEN, 2009b). Elle consiste à maintenir l'échantillon (biomasse brute et hydrochars) à 900°C pendant 7 minutes sous atmosphère inerte (N_2). Le taux de MV est égal à la perte de masse de l'échantillon après avoir déduit la perte de masse due à l'évaporation de l'eau (d'humidité).

B.1.2.3 Taux de cendres

La quantité de matière inorganique dans un échantillon est représentée par le taux de cendres. Elle est déterminée par la combustion durant 2 heures de la biomasse et des hydrochars à 550°C et à 815°C, respectivement (EN 14775: 2009: E). Ainsi le taux de cendres représente la quantité de résidu qui reste après la combustion du substrat formé pendant l'étape de pyrolyse.

B.1.2.4 Carbone fixe

La différence de masse entre le résidu solide après l'étape de pyrolyse (carbone fixe + cendres) et les cendres obtenues après la combustion de l'échantillon représente le carbone fixe (CF).
CF est estimé par calcul et non par analyse.

$$\mathrm{CF}\ (\%) = 100 - (\mathrm{TH} + \mathrm{MV} + \mathrm{cendres})$$

B.1.3 Détermination du pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique d'un échantillon représente l'enthalpie de sa combustion par unité de masse. Il est mesuré expérimentalement en utilisant une bombe calorimétrique.

La bombe calorimétrique est constituée d'un cylindre en acier qui est placé dans un calorimètre muni d'un agitateur et d'un thermomètre. La bombe est remplie avec de l'oxygène en excès pour garantir une combustion complète. La mise à feu est effectuée grâce à un fil métallique qui est mis en contact avec l'échantillon provoquant sa combustion avec le courant électrique. La bombe est mise dans un seau avec de l'eau distillée. L'appareil enregistre ainsi la température initiale et la température d'équilibre thermique lors de la mise à feu. La chaleur libérée lors de la combustion de l'échantillon est égale à l'énergie consommée pour refroidir l'eau environnante.

Le dispositif expérimental utilisé est illustré dans la figure B-2.

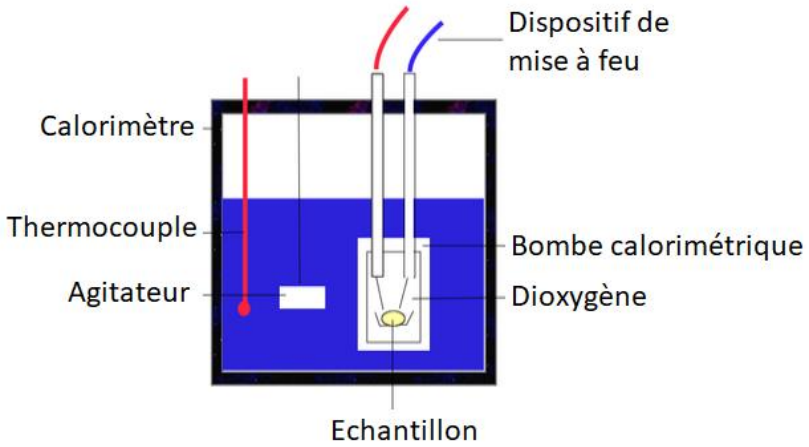


Figure B- 2 Schéma descriptif d'une bombe calorimétrique

Une bombe calorimétrique Parr 1261 a été utilisée pour déterminer le pouvoir calorifique supérieur (PCS) des échantillons (séchés pendant 24 heures à 105°C). Chaque mesure a été effectuée en duplicata avec un écart type maximum de 0,5 MJ/kg. D'ailleurs, la bombe est calibrée en utilisant l'acide benzoïque.

Le protocole appliqué est le suivant :

- Peser ~0,5 g d'échantillon sec (homogénéisé) dans une capsule à l'aide d'une balance analytique (sensibilité de 0,1 mg).
- Placer la capsule dans la bombe et placer environ 10 cm de fil métallique entre les électrodes. Il faut installer le fil au-dessus l'échantillon pour créer une boucle "ouverte".
- Fermer la bombe sans forcer. Placer l'embout de remplissage d'O_2 sur la valve d'entrée et appuyer sur la touche « O_2 fill » pour remplir la bombe avec 30 bars d'oxygène.
- Introduire la bombe dans le seau calorimétrique rempli de 2 kg d'eau distillée.
- Connecter le dispositif de mise à feu aux deux bornes de la bombe et fermer le calorimètre.
- Appuyer sur START sur le calorimètre, saisir l'identifiant puis la masse de l'échantillon.
- Ouvrir l'appareil, retirer la bombe de l'eau et la placer sous la hotte une fois que le résultat est affiché sur l'écran (après signal sonore et visuel).
- Ouvrir la valve de décompression pour que les gaz s'évacuent.
- Ouvrir la bombe, vider et nettoyer tous les éléments de la bombe.

B.1.4 Détermination de la chaleur spécifique Cp

La chaleur spécifique de la biomasse brute et des hydrochars a été déterminée en utilisant un dispositif Dewar suivant ce protocole :

- Une masse m_1 d'eau distillée (tiède) à une température T_1 est introduite dans un Dewar.
- Une masse m_2 d'échantillon à un température T_2 (plus élevée que T_1) y est de même introduite.
- Un équilibre thermique à une température T_3 est atteint suite aux échanges thermiques au sein de l'ensemble : Dewar, eau et échantillon.

Le bilan énergétique de cet ensemble est comme suit :

$$m_1 Cp_{eau} \times (T_1 - T_3) + Cp_{Dewar} \times (T_1 - T_3) + m_2 Cp_{échantillon} \times (T_2 - T_3) = 0$$

En négligeant $Cp_{Dewar} \times (T_1 - T_3)$, $Cp_{échantillon}$ est calculé par :

$$Cp_{échantillon} = \frac{m_1 Cp_{eau}(T_3 - T_1)}{m_2(T_2 - T_3)}$$

B.2 Opération HTC et optimisation

B.2.1 Etalonnage de la puissance du four pour atteindre T_{HTC} (*Cas du : Réacteur autoclave agité de capacité 300 mL*)

B.2.1.1 Protocole expérimental

Etape 1 :

Prévoir les deux conditions de manipulation et choisir entre :

- Cas sans isolation

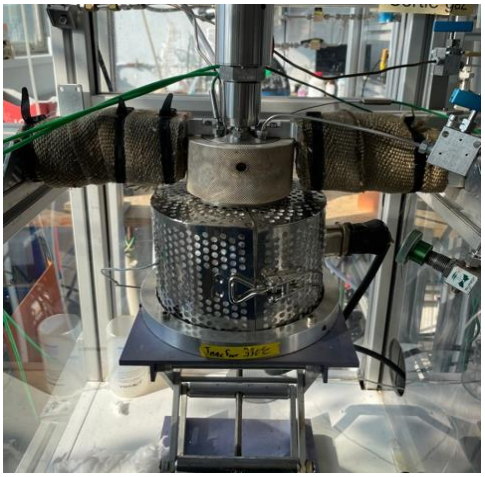


Figure B- 3 Photo du réacteur sans isolation

- Cas avec isolation

Figure B- 4 Photo du réacteur avec isolation

Etape 2 :

- Introduire une masse de 200 g d'eau distillée dans le réacteur.
- Fermer le réacteur.
- Monter le four.
- Équiper ou non le dispositif avec de l'isolation en fonction du choix de la condition opératoire envisagée.

Etape 3 :

- Mettre en marche le boitier de contrôle.
- Mettre en marche l'agitation à 550 tr/min.
- Mettre en marche le PC.
- Mettre en place la bonne connexion entre le boitier de contrôle et le logiciel correspondant pour la prise de données concernant la pression et la température du réacteur et celle du four.

Etape 4 :

- Fixer la puissance du four d'une manière à avoir P/P_{max} égale à 20 % (P_{max} = 400 W)
- Mettre le chauffage en marche.
- Attendre jusqu'à stabilisation de la température au cours du temps.

Répéter l'étape 4 pour P/P_{max} égale à 30 % et 40 %.

Etape 5 :

- Eteindre le chauffage.
- Laisser le dispositif refroidir.

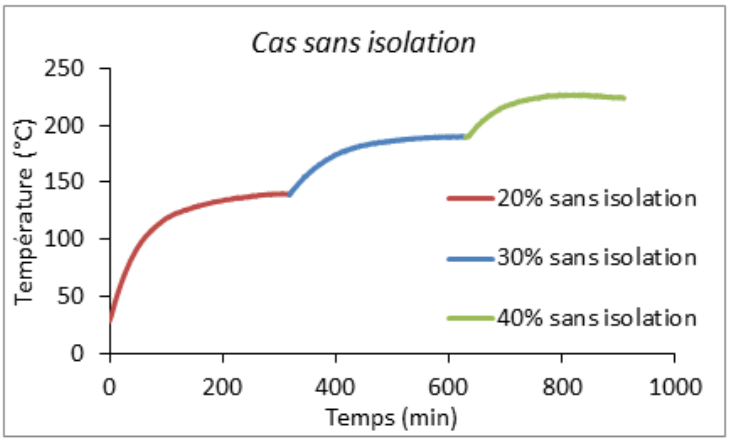
Etape 6 :

- Prendre les données du PC et tracer la température du réacteur pour chaque système en fonction du temps.
- Déterminer la température $T_{réacteur}$ de stabilisation du système pour chaque pourcentage de P/P_{max}.

B.2.1.2 Analyse des données expérimentales

Les profils de température en fonction du temps pour P/P_{max} égale à 20 %, 30 % et 40 % pour les deux cas : sans et avec isolation, sont présentés ci-dessous.

- **Cas sans isolation**



sans isolation		
P/P_{max} (%)	P (W)	$T_{réacteur}$ (°C)
20	80	141
30	120	191
40	160	225

Figure B- 5 Profil de $T_{réacteur}$ en fonction du temps dans le cas sans isolation

Les températures $T_{réacteur}$ pour les trois valeurs de P/P_{max} sont présentées dans le tableau ci-dessus de la figure B-5.

D'après ces données une courbe d'étalonnage peut être tracée dans le but de relier la puissance qui doit être fournie par le four à la température du réacteur ciblée pendant une opération d'HTC. Le graphique de $T_{réacteur}$ en fonction de la puissance est présenté par la figure B-6 :

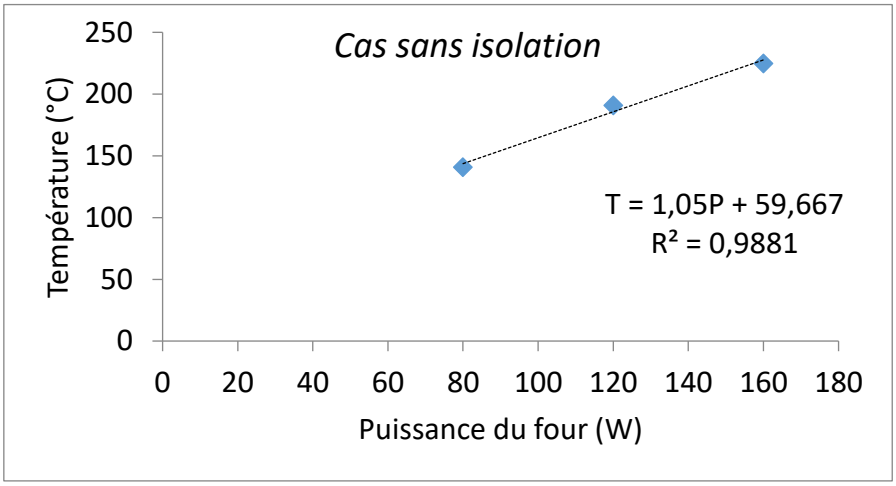


Figure B- 6 $T_{réacteur}$ en fonction de la puissance du four dans le cas sans isolation

La droite de régression linéaire présentée sur la figure ayant un R^2 de 0,9881, valide alors la linéarisation la relation entre la température et la puissance du four.

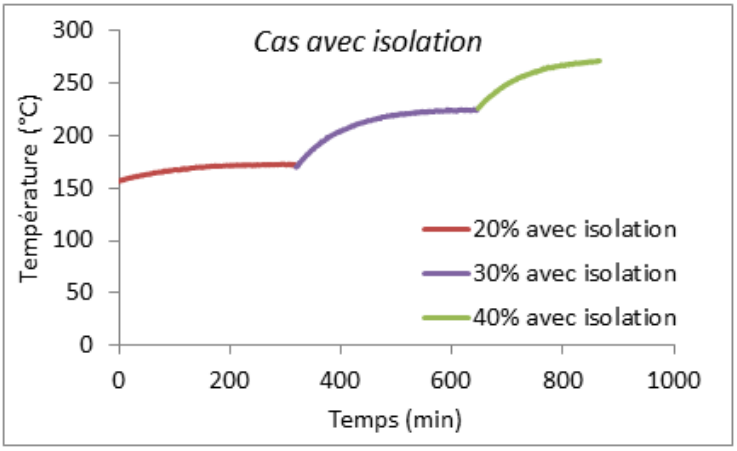
Cette relation mathématique permet alors de déterminer quelle puissance il faut fournir au réacteur pour qu'il atteigne la température cible.

B.2.1.3 Exemple de calcul

Si on travaille dans un cas sans isolation et on veut cibler une température de 215°C. Il faut fournir une puissance de 147,9 W équivaut à une approximation de 37 % de P/P_{max} (P_{max} = 400W).

$T = 1{,}05P + 59{,}667$ d'où $P = \frac{T-59{,}667}{1{,}05}$ donc $P = \frac{215-59{,}667}{1{,}05} = 147{,}9W$ d'où $\frac{P}{P_{max}} = \frac{147{,}9}{400} \times 100 = 36{,}975\% \cong 37\%$

- **Cas sans isolation** (même analyse)



avec isolation		
P/P_{max} (%)	P (W)	$T_{réacteur}$ (°C)
20	80	173
30	120	225
40	160	271

Figure B-7 Profil de $T_{réacteur}$ en fonction du temps dans le cas avec isolation

Le graphique de $T_{réacteur}$ en fonction de la puissance est comme suit :

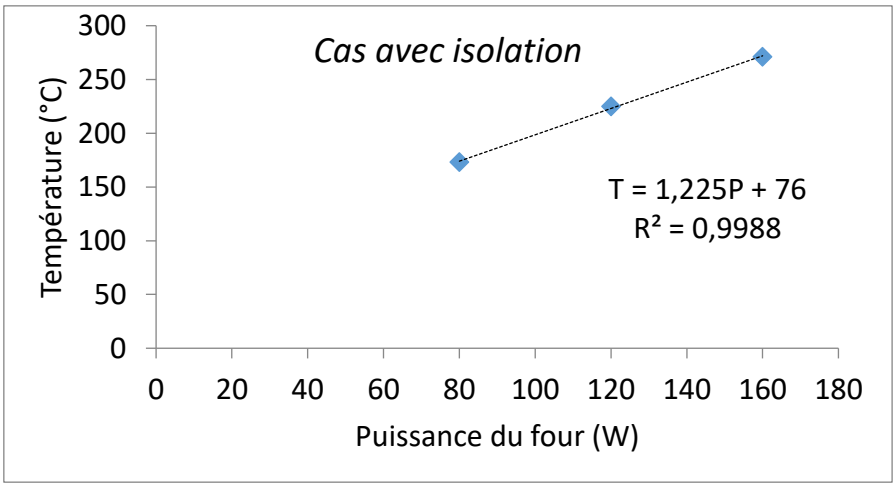


Figure B- 8 $T_{réacteur}$ en fonction de la puissance du four dans le cas sans isolation

B.2.2 Protocole expérimental en vue d'une opération HTC avec le réacteur autoclave agité

Etape 1 :

Prévoir les deux conditions de manipulation et choisir entre :

- Cas avec isolation
- Cas sans isolation

Etape 2 :

- Introduire les quantités souhaitées d'eau distillée et de biomasse dans le réacteur.
- Fermer le réacteur.
- Monter le four.
- Équiper ou non le dispositif avec de l'isolation en fonction du choix de la condition opératoire envisagée.

Etape 3 :

- Mettre en marche le boitier de contrôle.
- Mettre en marche l'agitation à la vitesse souhaitée (tr/min).
- Mettre en marche le PC.
- Mettre en place la bonne connexion entre le boitier de contrôle et le logiciel correspondant pour la prise de données concernant la pression et la température du réacteur et celle du four.

Etape 4 :

- Fixer la puissance du four de manière à avoir P/P_{max} qui équivaut à la température opérationnelle ciblée (on sait que P_{max} = 400 W).
- S'en servir des droites d'étalonnage (figures B-5 et B-7) afin de fixer la puissance pour une température T_{HTC} cible.

Etape 5 :

- Mettre le chauffage en marche.
- Attendre jusqu'à stabilisation de la température au cours du temps.

B.2.3 Estimation de l'enthalpie de la réaction d'HTC

B.2.3.1 Protocole expérimental

Etape 1 :

Définir les deux systèmes :

- Système 1 : cas du mélange eau + biomasse.

Pour le système 1, il faut définir le ratio biomasse/eau pour déterminer les masses précises à introduire dans le réacteur.

- Système 2 : cas de l'eau seulement.

Introduire une masse d'eau distillée.

Etape 2 :

- Après avoir choisir le système, introduire les masses correspondantes dans le réacteur.
- Fermer le réacteur.
- Monter le four.
- Équiper le dispositif avec de l'isolation pour limiter le plus possible le transfert de chaleur entre le réacteur et son environnement.

Etape 3 :

- Mettre en marche le boitier de contrôle.

- Mettre en marche l'agitation à 550 tr/min.
- Mettre en marche le PC.
- Mettre en place la bonne connexion entre le boitier de contrôle et le logiciel correspondant pour la prise de données concernant la pression et la température du réacteur et celle du four.

Etape 4 :

- Fixer la puissance du four en fonction de la courbe de calibration de température en fonction du temps dans le cas de réacteur isolé.
- Mettre le chauffage en marche.
- Attendre jusqu'à stabilisation de la température au cours du temps.

Etape 5 :

- Eteindre le chauffage.
- Laisser le dispositif refroidir.

Etape 6 :

- Prendre les données du PC et tracer la température du réacteur pour chaque système (1 et 2) en fonction du temps.
- Déterminer la température maximale que le système 1 a pu atteindre et noter le temps (t) qu'a mis le système pour cela.
- Déterminer la température atteinte par le système 2 pour le même temps (t)

Etape 7 :

- Calculer grâce aux températures déterminées pour les deux systèmes les énergies suivantes : $E_{\text{chauffage biomasse}}$ et $E_{\text{réacteur}}$.

Leurs équations sont les suivantes :

$$E_{\text{chauffage biomasse}} = m_{\text{eau}} \int_{T_{\text{ambiante}}}^{T_{\max}} Cp_{\text{eau}}(T).\,dT + m_{\text{biomasse sèche}} \int_{T_{\text{ambiante}}}^{T_{\max}} Cp_{\text{biomasse sèche}}(T)\,.\,dT \qquad \text{(E.B-1)}$$

-La masse m_{eau} (kg) représente la somme de la quantité d'eau présente dans la biomasse sèche (teneur d'humidité mesurée) et de la quantité d'eau ajoutée.

-La Cp moyenne de l'eau Cp_{eau} (kJ/kg.K) est estimée selon la base de données multiphysique COMSOL à l'aide d'une régression polynomiale de degré 4, comme suit :

$$Cp = 12010.1471 - 80.4072879T + 0.309866854T^2 - (5.38186884 \times 10^{-4})T^3 + (3.62536437 \times 10^{-7})T^4$$

-La masse $m_{\text{biomasse sèche}}$ (kg) correspond à la masse sèche de la biomasse introduite dans le réacteur. Dans le cas du système 2 cette dernière est égale à zéro.

-La Cp de la biomasse sèche $Cp_{\text{biomasse sèche}}$ (kJ/kg.K) est mesurée à l'aide d'un calorimètre Dewar selon le protocole décrit dans les travaux de Blackman et Black.

Dans le cas de grignons d'olives secs, la Cp est égale à 1,1 kJ/kg.K.

-T_{max} (°C) est la température maximale atteinte par le système.

-$T_{ambiante}$ (°C) est la température ambiante. Elle est égale à 20°C.

$$E_{réacteur} = m_{réacteur} \int_{T_{ambiante}}^{T_{max}} Cp_{réacteur}(T).\,dT \qquad \text{(E.B-2)}$$

-La masse $m_{réacteur}$ (kg) est égale 3,136 kg déterminée par pesée du réacteur vide.
-La Cp du réacteur $Cp_{réacteur}$ (kJ/kg.K) est égale à 0,45 kJ/kg.K. *Cette valeur pour le réacteur autoclave (Top 60) a été déterminée en fonction de la composition élémentaire du réacteur : il est construit en acier inoxydable 1.4571, qui est une version en titane de l'acier inoxydable 316 (316Ti).*
-T_{max} (°C) est la température maximale atteinte par le système.
-$T_{ambiante}$ (°C) est la température ambiante. Elle est égale à 20°C.

- Calculer l'énergie apportée par le four pour chauffer le système ($E_{chauffage}$) en multipliant la puissance électrique appliquée, par la durée nécessaire pour atteindre T_{max}.

$$E_{chauffage} = \text{Puissance appliquée} \times \text{durée}$$

- Faire les calculs pour les deux systèmes 1 et 2 pour les deux limites opératoires de l'HTC (180°C et 250°C)

Etape 8 :

- Calculer la chaleur perdue par les deux systèmes en soustrayant l'énergie consommée ($E_{chauffage\ biomasse}$ et $E_{réacteur}$) de $E_{chauffage}$.

Etape 9 :

- Calculer $E_{réaction}$ en soustrayant la chaleur perdue par le système 1 de celle perdue par le système 2.
- Estimer une valeur moyenne d'$E_{réaction}$ et la ramener sur la base d'un kg de biomasse brut sec.

B.2.4 Modélisation des propriétés des hydrochars de GO et AB

B.2.4.1 Cas des GO

- Modèle de la teneur en oxygène

$$O\ (\%) = 33{,}45 - 3{,}80X_1 - 2{,}37X_2 + 1{,}27X_2^2$$

Il présente des valeurs de R^2 = 92,10 %, $R^2_{ajusté}$ = 88,15 %, et une erreur type d'estimation de 0,94 %.

- Modèle de la teneur en carbone

$$C\ (\%) = 58{,}43 + 4{,}02X_1 + 2{,}22X_2 - 1{,}79X_1X_2 - 2{,}14X_2^2$$

R^2, $R^2_{ajusté}$ et l'erreur type d'estimation sont égales à 91,20 %, 84,15 % et 1,18 %, respectivement.

- Modèle du taux d'humidité

$$TH\ (\%) = 2{,}80 - 1{,}00X_1 - 0{,}28X_2 + 0{,}69X_1X_2$$

Ce modèle présente des valeurs de R^2 = 85,95 %, $R^2_{ajusté}$ = 78,93 %, et une erreur type d'estimation de 0,31 %.

- Modèle du taux de matières volatiles

$$MV\ (\%) = 64{,}15 - 4{,}68X_1 - 2{,}16X_2 - 2{,}05X_1^2 + 2{,}48X_1X_2 - 1{,}08X_2^2$$

Le modèle mathématique suivant ayant des valeurs de R^2 = 94,80%, $R^2_{ajusté}$ = 88,30%, et une erreur type d'estimation de 1,11 %.

- Modèle du taux de cendres

$$Cendres\ (\%) = 2{,}02 + 1{,}02X_1 + 0{,}60X_2 + 1{,}87X_1^2 - 1{,}44X_1X_2 + 2{,}37X_2^2$$

R^2, $R^2_{ajusté}$ et une erreur type d'estimation ont présenté les valeurs suivantes 78,38 %, 51,37 % et 1,07 %, respectivement.

- Modèle du taux de carbone fixe

$$CF\ (\%) = 30{,}90 + 4{,}66X_1 + 1{,}85X_2 + 0{,}35X_1^2 - 1{,}73X_1X_2 - 1{,}05X_2^2$$

Voici les valeurs de R^2 = 98,93 %, $R^2_{ajusté}$ = 97,59 %, et une erreur type d'estimation de 0,46 %.

B.2.4.2 Cas de l'AB

- Modèle de la teneur en oxygène

$$O\ (\%) = 48{,}0 - 7{,}12X_1 - 5{,}28X_2 - 1{,}85X_1^2 + 1{,}85X_2^2$$

Les valeurs correspondantes de R^2, $R^2_{ajusté}$ et de l'erreur type d'estimation sont respectivement de 95,33 %, 90,66 % et 1,74 %.

- Modèle de la teneur en carbone

$$C\ (\%) = 46{,}33 + 7{,}12X_1 + 5{,}11X_2 + 2{,}37X_1^2 - 1{,}73X_2^2$$

Ce modèle présente des valeurs de R^2 = 94,99 %, $R^2_{ajusté}$ = 89,97 %, et une erreur type d'estimation de 1,79 %.

- Modèle du taux d'humidité

$$TH\ (\%) = 3{,}03 - 1{,}08X_1 - 0{,}09X_2 + 0{,}47X_1^2 + 0{,}17X_1X_2 + 1{,}03X_2^2$$

Il présente des valeurs de R^2 = 99,03 %, $R^2_{ajusté}$ = 97,41 %, et une erreur type d'estimation de 0,13 %.

- Modèle du taux de matières volatiles

$$MV\ (\%) = 73{,}63 - 8{,}27X_1 - 5{,}02X_2 - 7{,}08X_1^2$$

Ce dernier présente des valeurs de R^2 = 96,71 %, $R^2_{ajusté}$ = 94,73 %, et une erreur type d'estimation de 1,53 %.

- Modèle du taux de cendres

non modélisé

- Modèle du taux de carbone fixe

$$CF\ (\%) = 21{,}73 + 8{,}30X_1 + 4{,}91X_2 + 3{,}87X_1^2 - 1{,}87X_2^2$$

Le modèle présente des valeurs de R^2 = 98,12 %, $R^2_{ajusté}$ = 96,23 %, et une erreur type d'estimation de 1,21 %.

B.2.5 Récapitulatif des masses correspondantes au calcul du bilan énergétique des trois scénarios A, B et C

Tableau B-1 Tableau des masses, des fractions massiques et des PCS correspondants au calcul des bilans énergétiques

	Essais	m_{eau} (g)	$m_{biomasse\ sèche}$ (g)	$m_{hydrochar\ sec}$ (g)	$m_{eau\ évaporée}$ (g)	$m_{liquide\ HTC}$ (g)	$m_{(solide+liquide)}$ (g)	$x_{hydrochar}$	$x_{liquide}$	$m_{liquide\ résiduel\ OVH}$ (g)	m_{huile} (g)	$PCS_{hydrochar}$ (MJ/kg)
GO	215–30	184,76	55,38	40,87	54,93	127,50	223,30	0,18	0,82	125,63	10,91	23,40
	180–30	185,41	55,43	46,15	71,86	111,46	229,47	0,20	0,80	109,59	8,70	21,10
	250–30	185,00	55,44	36,54	50,70	138,04	225,28	0,16	0,84	136,17	13,08	25,60
	197–0	184,79	55,44	47,60	82,80	94,63	225,03	0,21	0,79	92,76	7,76	22,70
	232–60	185,09	55,41	37,46	57,40	134,12	228,98	0,16	0,84	132,25	12,52	23,80
	197–60	184,85	55,41	41,80	54,31	132,32	228,43	0,18	0,82	130,45	10,58	22,40
	232–0	184,66	55,39	41,23	60,31	124,00	225,54	0,18	0,82	122,13	10,52	23,40
	215–30	184,59	55,45	40,61	54,79	130,50	225,90	0,18	0,82	128,63	10,81	23,80
	215–30	186,08	55,41	40,84	55,84	127,40	224,08	0,18	0,82	125,53	10,47	23,50
	215–30	185,10	55,38	40,95	56,85	128,10	225,90	0,18	0,82	126,23	10,58	23,20
AB	180-30	50,45	5,29	4,01	15,68	29,97	49,66	0,08	0,92	-	0,65	17,60

La masse moyenne du gaz en produit durant l'OVH est équivalente à 1,87g (mesurée expérimentalement dans des travaux antérieures).
Le PCS moyen de l'huile est de 16,93 MJ/kg
Le PCS du gaz est estimé en fonction de sa composition (H_2, CO, CO_2 et CH_4), obtenue à l'aide de la µGC réalisé dans les travaux précédents [1].

Références

[1] A. Missaoui, S. Bostyn, V. Belandria, B. Sarh, and I. Gökalp, "Assessing the Heat and Energy Balances of Hydrochar Production via Hydrothermal Carbonization of Olive Pomace," *25th EUBCE-Stockh.*, pp. 1393–1398, 2017, doi: 10.5071/25thEUBCE2017-3CV.2.8.

C. Annexe C

Les procédures expérimentales appliquées durant le chapitre IV liées au couplage de l'ATG avec la µGC sont présentées dans cette annexe.

C.1 Méthodes d'analyse

C.1.1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet l'étude de l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température et du temps sous atmosphère gazeuse contrôlée (inerte, oxydante, …).

Le STA 449 F3 de Netzsch (figure C-1) est utilisé pour réaliser l'ATG dans ce travail. Cet analyseur est doté d'une microbalance électronique dont la gamme de pesée peut atteindre une masse maximale de 500 mg.

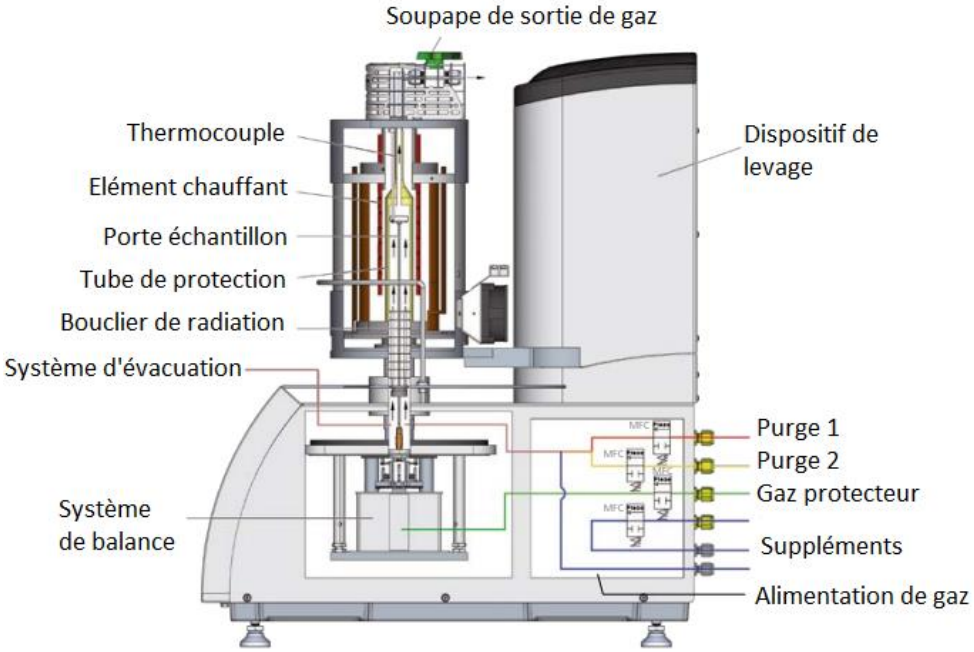


Figure C-1 Schéma de l'analyseur STA 449 F3 de Netzsch

Deux fours ont été ainsi utilisés durant ce travail.

- Le four standard se compose d'un élément chauffant en carbure de silicium. Il couvre le chauffage de la température ambiante à 1650°C avec des vitesses de chauffe allant jusqu'à 50°C/min. Ce four a été employé pour effectuer l'analyse immédiate des biomasses et des hydrochars (annexe B).
- Le four à haute vitesses de chauffe se compose d'un élément chauffant en Pt/Rh et d'un revêtement hautement réfléchissant sur le tube de protection en silice fondue. Il couvre le chauffage de la température ambiante à 1250°C avec des vitesses de chauffe allant jusqu'à 1000°C/min. Ce four a été utilisé pour étudier la pyrolyse et la gazéification des biomasses et des hydrochars.

C.1.2 Analyse par µGC

La chromatographie en phase gazeuse repose sur la séparation des substances chimiques en fonction de leur interaction entre la phase mobile (gaz) et la phase stationnaire (colonne). Chaque substance est caractérisée par le temps qu'elle mette pour parcourir la colonne qui est appelé temps de rétention. A la fin de la mesure un chromatogramme est obtenu. Les surfaces des pics des espèces identifiées sont déterminées et comparées aux courbes d'étalonnage déjà établies pour l'appareil employé.

Un micro-chromatographie en phase gazeuse (µGC) est utilisée pour analyser qualitativement et quantitativement les composants gazeux issus de la pyrolyse et de la gazéification.

Dans cette étude, la µGC de type SALIA4 de la marque SRA Instruments est utilisée. Elle est équipée de trois colonnes (SRA Instruments) avec des détecteurs de conductivité thermique (TCD) pour séparer les différents composants du gaz analysé.

- Le Module A (voie: MS5A) a été réglé à 100°C pour la détermination de : H_2, O_2, N_2, CO et CH_4 ;
- Le Module B (voie: PPU) a été réglé à 75°C pour la détermination de : CO_2, H_2S et hydrocarbures légers;
- Le Module C (voie: Stabilwax) a été réglé à 90°C pour la détermination de : acétone, méthanol, benzène et toluène.

La pression des colonnes est de 28 psi. L'hélium et l'argon sont utilisés comme gaz vecteurs (P= 5,6 bar), ainsi ni l'Ar ni l'He sont détectables par µGC. Le temps d'injection est de 180s.

Un logiciel de pilotage SOPRANE permet de gérer les analyses et d'exploiter leurs résultats.

La µGC est étalonnée avec un mélange gazeux standard d'Air Liquide (contenant en volume 30 % de CO_2, 20 % de CH_4, 10 % de CO, 25 % de H_2 et 10 % de N_2). L'étalonnage est vérifié régulièrement. Par ailleurs dans le cas d'O_2, l'étalonnage est effectué à l'aide de l'O_2 d'une pureté de 99,99 %, mélangé à l'argon pour obtenir différentes concentrations.

Chaque analyse de gaz est répétée en trois reprises, engendrant un écart-type maximal de 2,27 %.

Dans le cas de la configuration du couplage ATG-µGC en ligne, la ligne de transfert entre le four et la µGC est purgé à l'argon avant chaque expérience.

Dans le cas de l'analyse hors ligne, les sacs à gaz sont nettoyés par purge à l'argon et vidés avant chaque expérience.

C.2 Traitement des données ATG-µGC

C.2.1 Températures caractéristiques à la décomposition

L'ATG permet de déterminer les températures caractéristiques à la décomposition : T_i, T_{max} and T_f, où :

- T_i est la température de début ou d'initiation à laquelle le matériau commence à se décomposer (le début de la dévolatilisation) ;
- T_{max} correspond à la température où la perte de masse atteint sa valeur maximale (à DTG_{max}) ;
- T_f est la température à laquelle le taux de décomposition ne change plus et demeure constant (< 1 %/min).

Après avoir déterminé T_{max}, tracez une droite tangente à la courbe TG au point 1 (à T_{max}) comme le montre la figure C-2. Le début de la dévolatilisation de l'échantillon est indiqué au point 2. Le point 3 est l'intersection entre la droite traversant le point 2 et la droite tangentielle au point 1 sur la courbe TG. Cette intersection donne T_i. Finalement T_f représente l'intersection entre la droite tangentielle et la droite au point où le taux de décomposition ne change plus.

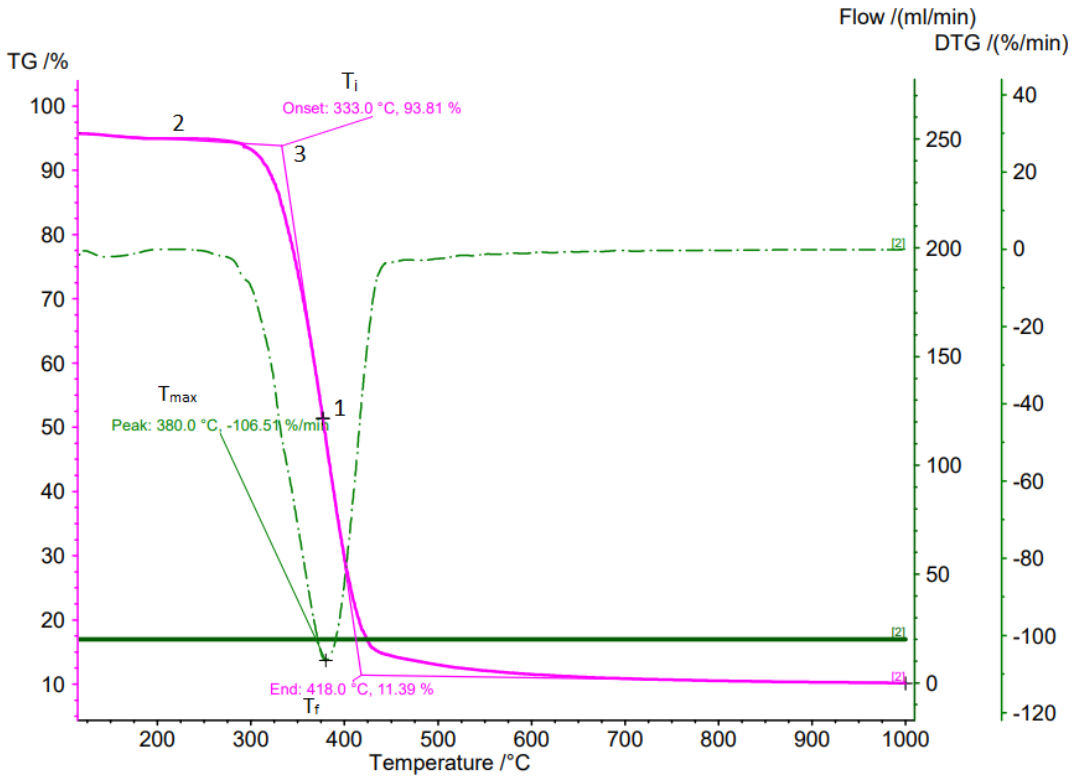


Figure C-2 Températures caractéristiques de la pyrolyse (exemple cellulose à 100°C/min creuset creux en Pt/Ir)

C.2.2 Composition de la phase gazeuse

La composition de la phase gazeuse est déterminée grâce à la µGC.
Le sac à échantillonnage est injecté deux fois, et chaque injection est analysée trois fois.
A la fin de chaque analyse on obtient les surfaces des pics pour chaque espèce. Les gaz détectés et quantifiés sont : H_2, O_2, N_2, CH_4, CO et CO_2. L'Ar, étant un gaz vecteur au niveau de la µGC, n'est pas détectable.
Ces données sont analysées statistiquement en calculant la moyenne, l'écart type standard ainsi que le coefficient de variation (CV). Les résultats de l'injection avec les CV les plus faibles tout en étant inférieurs à 5 %, sont pris pour les calculs qui suivent, car ils sont considérés comme statistiquement valides.
Les fractions molaires de toutes les espèces sont déterminées à l'aide des courbes d'étalonnage. Les pentes de ces courbes d'étalonnages sont présentées dans le tableau C-1.

Tableau C-1 Pentes des courbes d'étalonnages pour toutes les espèces - µGC

Espèce	Pente	R^2
H_2	696288	0,99
O_2	75650	0,99
N_2	71112	0,99
CH_4	134084	0,99
CO	57156	0,99
CO_2	5523377	1,00

Durant cette étude, on s'est intéressé aux gaz suivants : H_2, CH_4, CO et CO_2 puisqu'ils sont considérés comme les constituants majeurs de syngas produits durant la pyrolyse et la gazéification.

Leurs proportions sont déterminées dans un mélange sans O_2 et N_2. Le calcul est comme suit en prenant l'exemple du H_2 :

$$\text{fraction molaire}_{H_2}(\%) = \frac{\text{Conc.}_{H_2}}{\text{Conc.}_{H_2} + \text{Conc.}_{CH_4} + \text{Conc.}_{CO} + \text{Conc.}_{CO_2}} \times 100$$

L'incertitude de cette valeur de fraction molaire est déterminée en prenant compte l'erreur provenant de l'étalonnage (2,27%).

Son calcul est comme suit (toujours en prenant l'exemple du H_2) :

$$\text{Incertitude} - \text{étalon}_{H_2}(\%) = \text{fraction molaire}_{H_2} \times \frac{\text{Incertitude} - \text{étalon}}{100}$$

C.2.3 Rendements massiques des produits

1- Le rendement de la phase solide est déterminé par ATG.

2- Le rendement massique de la phase gazeuse est estimé en divisant la masse de gaz produit par la masse initiale de l'échantillon. La masse de gaz est déterminée par la méthode suivante:

- Le débit total de gaz récupéré au cours de l'expérience est calculé à partir des concentrations des gaz déterminées par la µGC et du débit connu d'argon ;
- Le volume total de gaz récupéré est calculé en multipliant ce débit par le temps de récupération (75 min environ pour être sûr d'avoir récupérer la globalité des gaz produits) ;
- Le volume du mélange de gaz ciblé (H_2, CH_4, CO et CO_2) est par la suite déterminé ;
- Sa quantité de matière totale est estimée grâce à la loi des gaz parfaits à pression atmosphérique (1,01 atm) et température ambiante (25°C) ;
- La masse de chaque espèce est déterminée après avoir calculé son nombre de mole ;
- La somme de ces masses est ainsi égale à la masse de la phase gazeuse.

3- Le rendement massique des goudrons est calculé par différence.

Les incertitudes sur les rendements massiques sont calculées comme suit :

L'erreur provenant de la balance de l'ATG est rapportée à être 0,5 % de la masse pesée.

Ce pourcentage est multiplié par le rendement massique du solide.

Pour le rendement de la phase gazeuse, l'incertitude est déterminée en multipliant l'incertitude-étalon (2,27 %) par le rendement de gaz.
L'incertitude pour le rendement des goudrons n'est que la somme des deux autres incertitudes.

C.2.4 Estimation du PCI

Leurs incertitudes sont calculées en tenant compte l'incertitude de l'étalon.
Le PCI est estimé par la formule suivante. Son incertitude est calculée en tenant compte de l'erreur de l'étalon de la µGC.

$$\mathrm{PCI_{gaz}}\left(\frac{\mathrm{MJ}}{\mathrm{Nm^3}}\right) = 0{,}126\mathrm{CO} + 0{,}108\mathrm{H_2} + 0{,}358\mathrm{CH_4} + 0{,}665\mathrm{C_nH_m}$$

L'équation peut être adaptée pour une estimation en (MJ/kg). Son calcul est présenté comme suit :

- Tout d'abord le volume de gaz récupéré est estimé en Nm^3.
- Ensuite, la masse d'échantillon nécessaire pour produire 1 Nm^3 de ce gaz est calculée comme suit :

$$\text{masse nécessaire pour produire 1 Nm}^3\text{de gaz (kg)} = \frac{\text{masse initiale d'échantillon}}{\text{volume de gaz en Nm}^3}$$

- La valeur du PCI en MJ/Nm3 est divisée par cette masse en kg, ce qui donne le PCI en MJ/Kg.

$$\mathrm{PCI_{gaz}}\left(\frac{\mathrm{MJ}}{\mathrm{kg}}\right) = \frac{\mathrm{PCI_{gaz}}\left(\frac{\mathrm{MJ}}{\mathrm{Nm^3}}\right)}{\text{masse nécessaire pour produire 1 Nm}^3\text{de gaz (kg)}}$$

C.3 Descriptif des appareils d'analyse- Partie estimation des intermédiaires

Durant cette partie, deux nouvelles méthodes d'analyse ont été appliqués pour l'estimation des intermédiaires durant la pyrolyse de la cellulose. La chromatographie en phase gazeuse (CPG) ainsi que la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

C.3.1 Analyse par Chromatographie en phase gazeuse - CPG

L'appareil de CPG utilisé dans cette étude est composé de trois éléments : un détecteur, un injecteur et une colonne thermostatée.
Trois détecteurs différents ont été utilisés :

- Flame ionization detector (FID) : l'échantillon est détruit par une flamme hydrogène-air et transformé en particules ionisés. Ces derniers causent une différence de potentiel entre les électrodes du détecteur. Cette différence est proportionnelle à la concentration des substances traversant le détecteur (par exemple : CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, C_3H_6, C_4H_6, C_6H_6 …).
- Spectromètre de masse (MS) : il permet d'identifier les gaz présents dans le mélange. Un impact électronique de 70 eV est utilisé dans notre cas.
- Thermal conductivity detector (TCD) : il mesure la différence de conductivité thermique entre l'échantillon et le gaz vecteur. Il a été utilisé pour la quantification du O_2 et H_2.

Les différents appareils ainsi que les caractéristiques de leurs colonnes correspondantes, programmes, gaz vecteurs, espèces mesurées et leurs types de détecteur sont tabulés ci-dessous.

Tableau C-2 Appareils CPG utilisés et leurs caractéristiques

Appareil	Colonne	Gaz vecteur	Programme	Espèces mesurées	Détecteur
Shimadzu QP2010-SE	CP-SIL 5CB L = 25 m D_{int} = 0,32 mm D_f = 1,2 µm *Couplée avec* DB1 L = 30 m D_{int} = 0,53 mm D_f = 3 µm	He 0,7 mL/min	T_0 = 38°C Isotherme : 10min ΔT = 1°C/min $T_{intermédiaire}$ = 80°C Isotherme : 1min ΔT = 15°C/min T_f = 200°C Isotherme : 1min	Hydrocarbures	FID/MS
Varian 3300	CP-Carboplot P7 L = 25 m D_{int} = 0,32 mm D_f = 1,2 µm	N_2 15 mL/min	T_0 = 35°C Isotherme : 5min	H_2, O_2	TCD
Shimadzu QP2010-SE	CP-Al_2O_3/KCl L = 50 m D_{int} = 0,32 mm D_f = 5 µm	He 0,7 ml/min	T_0 = 70°C Isotherme : 10min ΔT = 7°C/min T_f = 200°C Isotherme : 2min	Hydrocarbures non-oxygénées	FID/MS

Des chromatogrammes des colonnes DB1 et Alumine sont présentés par la suite à titre d'exemple dans les figures C-3 et C-4.

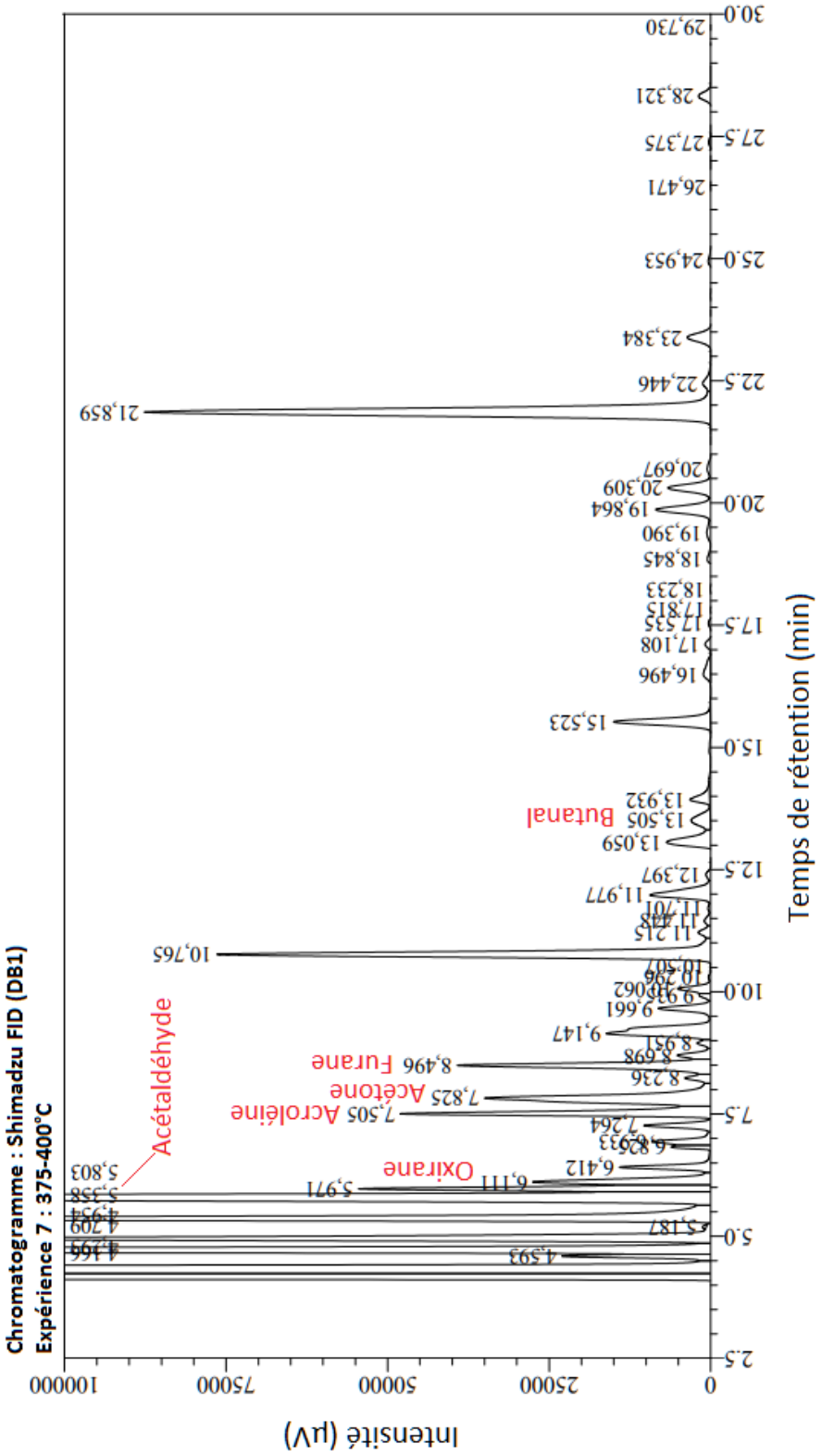


Figure C-3 Chromatogramme de la colonne DB1 dans le cas de l'expérience 7 (375-400°C)

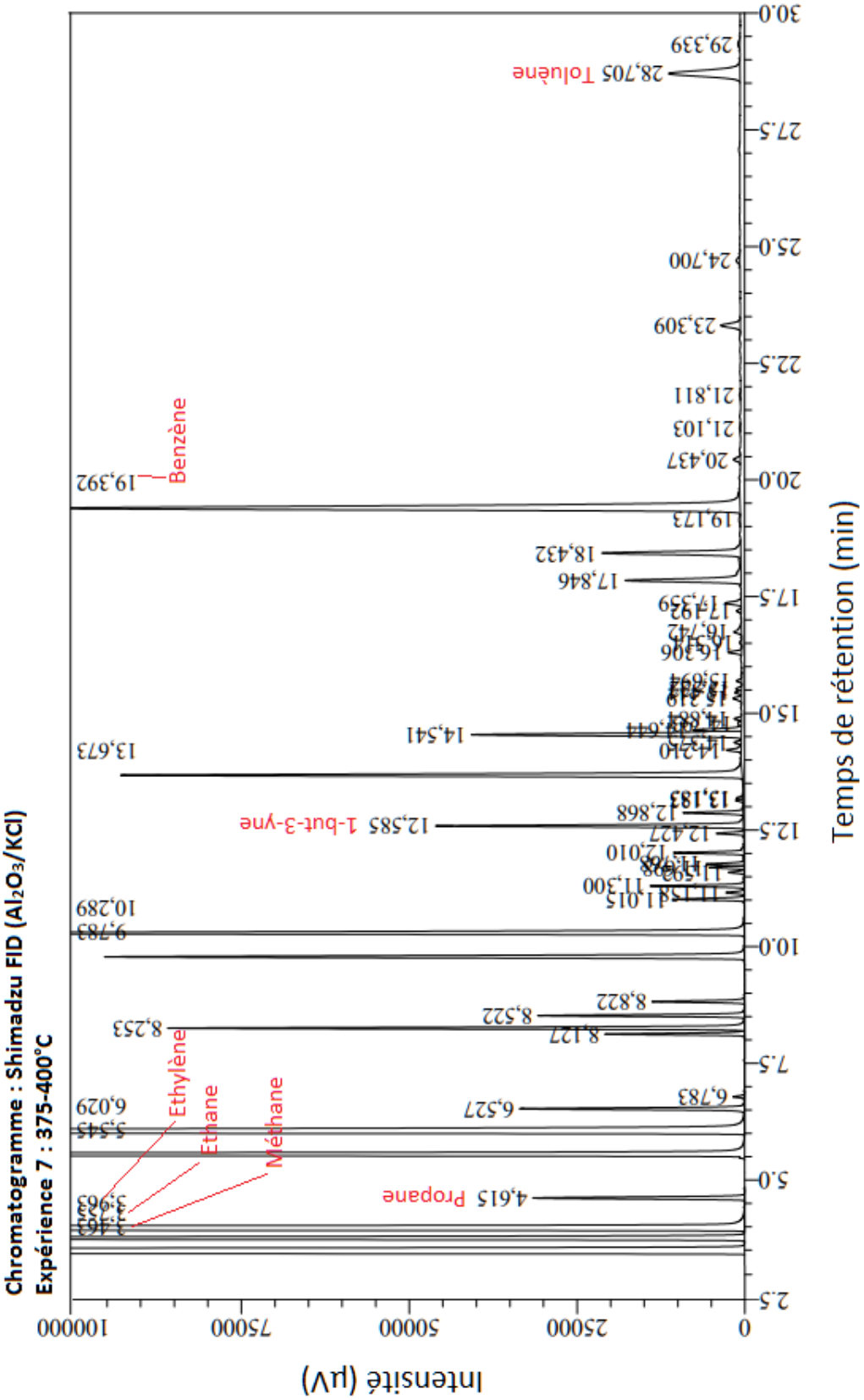


Figure C-4 Chromatogramme de la colonne en alumine dans le cas de l'expérience 7 (375-400°C)

Par ailleurs, les coefficients d'étalonnage pour les deux colonnes pour les espèces majoritaires sont les suivants :

Tableau C-3 Coefficients d'étalonnages pour les espèces majoritaires – méthodes chromatographiques

Espèce	Coefficient	R^2
H_2	$5{,}50\times10^{-3}$	0,99
CH_4	$1{,}15\times10^{-9}$	1,00
Ethylène	$6{,}23\times10^{-10}$	0,99
Acétaldéhyde	$4{,}42\times10^{-10}$	0,99
Benzène	$2{,}78\times10^{-10}$	0,99

Les fractions molaires des espèces sont calculées soit en multipliant l'aire du pic par le coefficient spécifique de chaque espèce, soit en appliquant la règle du carbone effectif (ECN) [1] dans le cas d'absence de courbe d'étalonnage.

C.3.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'IRTF est une méthode d'analyse qui se focalise sur l'interaction entre la matière et la lumière. Le dipôle électrique oscillant qui est créé par la liaison de deux atomes différents, peut absorber un rayonnement infrarouge. La fréquence des radiations absorbées dépend de la fréquence de vibration de la molécule. Donc chaque molécule est caractérisée par une absorbance propre à elle, ce qui lui donne sa propre identité infrarouge.
La loi de Beer-Lambert donne l'absorbance d'une espèce dans n'importe quel domaine spectroscopique :

$$A_\lambda = -\log\frac{1}{T_\lambda} = \varepsilon_\lambda \times l \times C$$

Avec :
A_λ : Absorbance à la longueure d'onde λ
T_λ : Transmittance à la longueur d'onde λ
ε_λ : Coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde λ
l : Longueur de chemin optique dans l'échantillon (10 m)
C : Concentration molaire de l'espèce absorbant
Durant ce travail, l'appareil Thermo Nexus 670 est utilisé. Des étalonnages sont établis afin de pouvoir quantifier les espèces recherchées. Parmi les espèces détectées, on cite : CO, CO_2, H_2O, CH_2O, HCOOH, etc. En outre, la longueur du chemin optique dans l'échantillon est de 10 m. Chaque mesure est réalisée avec 32 scans de résolution de 0,5 cm^{-1} qui sont ensuite moyennés. L'appareil fournit ainsi directement les résultats en ppm.

C.4 Calcul du ratio ER

ER est déterminé pour caractériser les conditions de gazéification (déficit d'oxygène). Il représente le ratio entre la quantité d'oxygène utilisée dans le procédé et celle nécessaire pour la combustion stœchiométrique complète de la matière.
ER est présenté par l'équation suivante :

$$ER = \frac{(n_{air}/n_{biomasse})}{(n_{air}/n_{biomasse})_{stoichiométrique}}$$

L'estimation de la quantité d'air requise en fonction du ratio ER est présentée ci-dessous.
La quantité d'air requise pour la condition stœchiométrique est d'abord calculée. Pour ce calcul les réactions de combustion doivent être prises en compte.

- Dans le cas de la cellulose, le calcul d'oxygène nécessaire se base sur la stœchiométrie de la réaction suivante :

$$C_6H_{10}O_5 + 6(O_2 + 3{,}76N_2) \rightarrow 6CO_2 + 5H_2O + 22{,}56N_2$$

$$n_{O_2}\text{stœchiométrique} = 6\, n_{C_6H_{10}O_5}$$

$$\frac{V_{O_2}\text{stœchiométrique}}{V_{molaire}} = 6\frac{m_{C_6H_{10}O_5}}{M_{C_6H_{10}O_5}} \rightarrow V_{O_2}\text{stœchiométrique} = 6\,\frac{m_{C_6H_{10}O_5}}{M_{C_6H_{10}O_5}} \times V_{molaire}$$

V_{air} stœchiométrique est alors calculé en se basant sur les proportions suivantes (21 % O_2 et 79 % N_2).

$$V_{air}\text{ stœchiométrique} = \frac{V_{O_2}\text{stœchiométrique}}{0{,}21}$$

Par la suite, le volume d'air nécessaire pour avoir une valeur spécifique du ratio ER est calculée.

$$V_{air} = ER \times V_{air}\text{ stœchiométrique}$$

Son débit est calculé en fonction du temps de la réaction. Celui-ci est calculé en fonction de la température et la vitesse de chauffe définies pour chaque expérience.

$$\text{temps} = \frac{\Delta T}{\text{vitesse de chauffe}} \text{ ainsi } \text{débit}_{air} = \frac{V_{air}}{\text{temps}}$$

- Dans le cas de la biomasse, parce que nous ne connaissons pas sa forme moléculaire, le calcul d'oxygène nécessaire se base sur la stœchiométrie des réactions élémentaires suivantes :

Pour le carbone

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

$$n_{O_2}\text{stœchiométrique} = n_C$$

$$\frac{V_{O_2}\text{stœchiométrique}}{V_{molaire}} = \frac{m_C}{M_C} \rightarrow V_{O_2}\text{stœchiométrique} = \frac{m_C}{M_C} \times V_{molaire}$$

Pour l'hydrogène

$$H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow H_2O$$

$$n_{O_2}\text{stœchiométrique} = \frac{1}{4}n_H$$

$$\frac{V_{O_2}\text{stœchiométrique}}{V_{molaire}} = \frac{m_H}{4M_H} \rightarrow V_{O_2}\text{stœchiométrique} = \frac{m_H}{4M_H} \times V_{molaire}$$

Pour le soufre

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

$$n_{O_2}\text{stœchiométrique} = n_S$$

$$\frac{V_{O_2}\text{stœchiométrique}}{V_{molaire}} = \frac{m_S}{M_S} \rightarrow V_{O_2}\text{stœchiométrique} = \frac{m_S}{M_S} \times V_{molaire}$$

Pour l'azote

$$N + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow NO$$

$$n_{O_2}\text{stœchiométrique} = \frac{1}{2}n_N$$

$$\frac{V_{O_2}\text{stœchiométrique}}{V_{molaire}} = \frac{m_N}{2M_N} \rightarrow V_{O_2}\text{stœchiométrique} = \frac{m_N}{2M_N} \times V_{molaire}$$

Ensuite, en fonction de la composition élémentaire de l'échantillon et de sa masse, les masses m_C, m_H, m_S, m_N et m_O sont déterminées et le V_{O2} requis (stœchiométrique) est calculé comme suit :

$$V_{O_2}\text{stœchiométrique} = V_{\text{molaire}} \times \left(\frac{m_C}{M_C} + \frac{m_H}{4M_H} + \frac{m_S}{M_S} + \frac{m_N}{2M_N} - \frac{m_O}{2M_O}\right)$$

V_{air} stœchiométrique est alors calculé en se basant sur les proportions suivantes (21 % O_2 et 79 % N_2).

$$V_{\text{air}}\ \text{stœchiométrique} = \frac{V_{O_2}\text{stœchiométrique}}{0{,}21}$$

Par la suite, le volume d'air nécessaire pour avoir une valeur spécifique du ratio ER est calculée.

$$V_{\text{air}} = \text{ER} \times V_{\text{air}}\ \text{stœchiométrique}$$

Son débit est calculé en fonction du temps de la réaction. Ce temps est déterminé en fonction de la température et de la vitesse de chauffe définies pour chaque expérience.

$$\text{temps} = \frac{\Delta T}{\text{vitesse de chauffe}} \quad \text{ainsi} \quad \text{débit}_{air} = \frac{V_{\text{air}}}{\text{temps}}$$

C.5 Résultats

C.5.1 Comparaison configurations du couplage ATG-µGC : hors-ligne et en ligne

Une étude a été menée afin de comparer les deux configurations et de voir comment elles impactent les résultats. Les conditions décrites dans la section IV.2.2 du chapitre IV ont été appliquées pour la pyrolyse de 50 mg de cellulose à une vitesse de chauffe de 50°C/min. Des grandeurs similaires de fractions de H_2, CO, CH_4 et CO_2 ont été observées dans la composition du gaz produit comme le montre l'histogramme de la figure C-5.

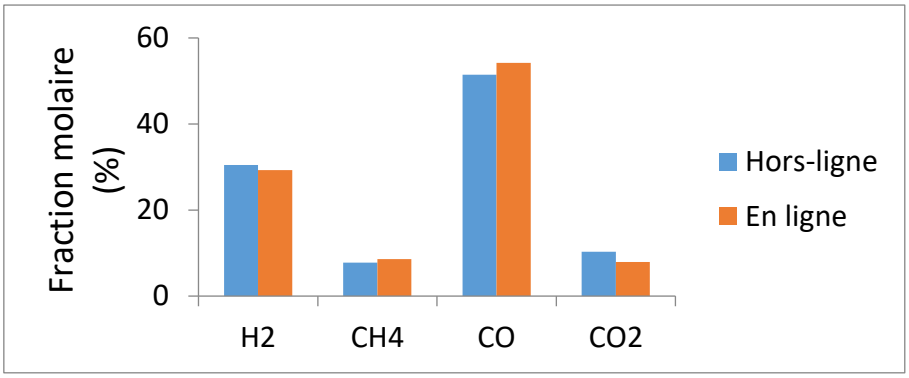


Figure C-5 Comparaison entre les deux configurations du couplage ATG-µGC (hors-ligne et en ligne)

C.5.2 Propriétés thermodynamiques

Enthalpie ΔH (kJ/mol)

Tableau C-4 Enthalpie ΔH (kJ/mol) de la pyrolyse des biomasses et des hydrochars en fonction de α à différentes vitesses de chauffe

	GO			**HC1GO**			**HC2GO**		
	ΔH (kJ/mol)			**ΔH** (kJ/mol)			**ΔH** (kJ/mol)		
α	100°C/min	400°C/min	800°C/min	100°C/min	400°C/min	800°C/min	100°C/min	400°C/min	800°C/min
0.2	71,65	71,36	70,97	68,44	68,16	67,71	64,17	63,77	63,31
0.3	60,49	60,18	59,64	63,86	63,54	63,01	59,32	58,88	58,31
0,4	52,72	52,39	51,71	60,76	60,39	59,80	53,98	53,48	52,80
0,5	48,14	47,83	47,01	56,33	55,93	55,26	48,94	48,37	47,57
0,6	45,02	44,67	43,74	54,27	53,82	53,09	45,97	45,41	44,47
0,7	45,99	45,66	44,67	50,86	50,38	49,54	45,72	45,21	44,15
0,8	58,50	58,33	57,42	56,96	56,68	55,76	49,62	49,40	48,23
	AB			**HC1AB**			**HC2AB**		
	ΔH (kJ/mol)			**ΔH** (kJ/mol)			**ΔH** (kJ/mol)		
α	100°C/min	400°C/min	800°C/min	100°C/min	400°C/min	800°C/min	100°C/min	400°C/min	800°C/min
0,2	51,25	50,79	50,34	83,68	83,41	83,06	64,09	63,74	63,21
0,3	45,99	45,49	44,89	93,83	93,56	93,23	60,76	60,35	59,75
0,4	44,24	43,73	43,03	95,61	95,32	94,99	59,67	59,20	58,58
0,5	44,77	44,28	43,50	99,87	99,56	99,25	59,50	58,94	58,34
0,6	45,17	44,64	43,84	103,19	102,86	102,57	64,80	64,22	63,69
0,7	46,34	45,79	44,96	108,34	107,94	107,74	85,77	85,32	84,87
0,8	-	-	-	111,19	110,73	110,61	169,54	169,35	169,05

Energie libre de Gibbs ΔG (kJ/mol)

Tableau C-5 Energie libre de Gibbs ΔG (kJ/mol) de la pyrolyse des biomasses et des hydrochars en fonction de α à différentes vitesses de chauffe

	GO			**HC1GO**			**HC2GO**		
	ΔG (kJ/mol)			**ΔG** (kJ/mol)			**ΔG** (kJ/mol)		
α	100°C/min	400°C/min	800°C/min	100°C/min	400°C/min	800°C/min	100°C/min	400°C/min	800°C/min
0,2	177,55	180,20	200,43	182,42	189,26	200,02	180,69	200,09	208,92
0,3	178,37	181,07	201,40	182,75	189,62	200,41	181,06	200,52	209,38
0,4	179,03	181,76	202,18	182,99	189,87	200,68	181,52	201,04	209,92
0,5	179,45	182,21	202,68	183,36	190,27	201,10	181,98	201,57	210,49
0,6	179,76	182,54	203,05	183,53	190,45	201,30	182,27	201,90	210,84
0,7	179,64	182,41	202,91	183,84	190,78	201,66	182,28	201,90	210,85
0,8	178,44	181,15	201,49	183,25	190,15	200,98	181,84	201,41	210,32
	AB			**HC1AB**			**HC2AB**		
	ΔG (kJ/mol)			**ΔG** (kJ/mol)			**ΔG** (kJ/mol)		
α	100°C/min	400°C/min	800°C/min	100°C/min	400°C/min	800°C/min	100°C/min	400°C/min	800°C/min
0,2	176,98	187,11	207,89	183,96	186,57	185,46	187,09	196,98	217,43
0,3	177,48	187,66	208,50	183,36	185,93	184,81	187,35	197,26	217,75
0,4	177,65	187,84	208,70	183,25	185,82	184,70	187,43	197,35	217,85
0,5	177,57	187,76	208,61	183,02	185,58	184,45	187,44	197,36	217,86
0,6	177,51	187,70	208,54	182,84	185,39	184,26	186,99	196,87	217,31
0,7	177,38	187,55	208,38	182,59	185,12	183,99	185,53	195,28	215,54
0,8	-	-	-	182,44	184,97	183,84	181,92	191,35	211,14

Entropie ΔS (J/mol.K)

Tableau C-6 Entropie ΔS (J/mol.K) de la pyrolyse des biomasses et des hydrochars en fonction de α à différentes vitesses de chauffe

	GO			**HC1GO**			**HC2GO**		
	ΔS (J/mol,K)			**ΔS** (J/mol,K)			**ΔS** (J/mol,K)		
α	100°C/min	400°C/min	800°C/min	100°C/min	400°C/min	800°C/min	100°C/min	400°C/min	800°C/min
0,2	-166,10	-162,03	-171,44	-174,59	-172,57	-175,74	-180,32	-184,90	-186,18
0,3	-184,89	-179,96	-187,72	-182,11	-179,67	-182,50	-188,42	-192,12	-193,15
0,4	-198,12	-192,59	-199,27	-187,23	-184,52	-187,13	-197,38	-200,15	-200,88
0,5	-205,96	-200,04	-206,16	-194,57	-191,44	-193,73	-205,90	-207,79	-208,29
0,6	-211,34	-205,24	-210,97	-198,00	-194,70	-196,87	-210,94	-212,26	-212,71
0,7	-209,63	-203,57	-209,55	-203,68	-200,08	-202,06	-211,34	-212,53	-213,13
0,8	-188,14	-182,83	-190,78	-193,43	-190,19	-192,89	-204,64	-206,18	-207,23
	AB			**HC1AB**			**HC2AB**		
	ΔS (J/mol,K)			**ΔS** (J/mol,K)			**ΔS** (J/mol,K)		
α	100°C/min	400°C/min	800°C/min	100°C/min	400°C/min	800°C/min	100°C/min	400°C/min	800°C/min
0,2	-199,50	-197,81	-203,59	-151,64	-148,15	-144,95	-184,36	-183,33	-190,11
0,3	-208,64	-206,29	-211,42	-135,36	-132,65	-129,63	-189,74	-188,39	-194,75
0,4	-211,67	-209,12	-214,10	-132,53	-129,97	-126,99	-191,50	-190,10	-196,33
0,5	-210,70	-208,20	-213,37	-125,72	-123,52	-120,60	-191,77	-190,46	-196,63
0,6	-209,98	-207,59	-212,84	-120,44	-118,52	-115,64	-183,16	-182,52	-189,37
0,7	-207,91	-205,71	-211,17	-112,27	-110,83	-107,93	-149,53	-151,31	-161,07
0,8	-	-	-	-107,75	-106,61	-103,66	-18,56	-30,26	-51,89

C.5.3 Rendement des produits

Tableau C-7 Rendements des produits issus de la pyrolyse et la gazéification de la cellulose à différentes vitesses de chauffe

			Pyrolyse			**Gazéification**		
	SF	**Vitesse de chauffe** (°C/min)	**Char** (%) *(erreur)*	**Goudrons** (%) *(erreur)*	**Gaz** (%) *(erreur)*	**Char** (%) *(erreur)*	**Goudrons** (%) *(erreur)*	**Gaz** (%) *(erreur)*
Cellulose	0	100	10,7 *(0,05)*	39,36 *(1,19)*	49,94 *(1,14)*	12,24 *(0,06)*	37,06 *(1,21)*	50,70 *(1,15)*
		400	8,16 *(0,04)*	33,08 *(1,37)*	58,76 *(1,33)*	9,21 *(0,05)*	28,83 *(1,45)*	61,96 *(1,41)*
		800	5,65 *(0,03)*	6,02 *(2,04)*	88,33 *(2,01)*	9,15 *(0,05)*	24,75 *(1,55)*	66,10 *(1,50)*

Tableau C- 8 Rendements des produits issus de la pyrolyse et la gazéification de la matrice GO à différentes vitesses de chauffe

			Pyrolyse			**Gazéification**		
	SF	**Vitesse de chauffe** (°C/min)	**Char** (%) *(erreur)*	**Goudrons** (%) *(erreur)*	**Gaz** (%) *(erreur)*	**Char** (%) *(erreur)*	**Goudrons** (%) *(erreur)*	**Gaz** (%) *(erreur)*
GO	0	100	37,64 *(0,19)*	35,86 *(0,79)*	26,5 *(0,60)*	36,79 *(0,18)*	30,07 *(0,94)*	33,15 *(0,75)*
		400	35,78 *(0,18)*	34,24 *(0,86)*	29,99 *(0,68)*	35,75 *(0,18)*	31,18 *(0,93)*	33,06 *(0,75)*
		800	33,93 *(0,17)*	22,41 *(1,16)*	43,66 *(0,99)*	33,24 *(0,17)*	27,51 *(1,06)*	39,25 *(0,89)*
HC1GO	0,1	100	34,19 *(0,17)*	46,14 *(0,62)*	19,67 *(0,45)*	33,66 *(0,17)*	29,61 *(1,00)*	36,73 *(0,83)*
		400	31,78 *(0,16)*	34,82 *(0,92)*	33,4 *(0,76)*	32,1 *(0,16)*	27,95 *(1,07)*	39,95 *(0,91)*
		800	30,19 *(0,15)*	24,72 *(1,17)*	45,09 *(1,02)*	30,81 *(0,15)*	32,18 *(0,99)*	37,01 *(0,84)*
HC2GO	0,28	100	38,68 *(0,19)*	30,72 *(0,89)*	30,59 *(0,69)*	37,42 *(0,19)*	28,24 *(0,97)*	34,34 *(0,78)*
		400	35,85 *(0,18)*	34,63 *(0,85)*	29,52 *(0,67)*	36,23 *(0,18)*	24,73 *(1,07)*	39,04 *(0,89)*
		800	34,25 *(0,17)*	27,55 *(1,04)*	38,19 *(0,87)*	35,42 *(0,18)*	29,36 *(0,98)*	35,21 *(0,80)*

Tableau C- 9 Rendements des produits issus de la pyrolyse et la gazéification de la matrice AB à différentes vitesses de chauffe

			Pyrolyse			**Gazéification**		
	SF	**Vitesse de chauffe** (°C/min)	**Char** (%) *(erreur)*	**Goudrons** (%) *(erreur)*	**Gaz** (%) *(erreur)*	**Char** (%) *(erreur)*	**Goudrons** (%) *(erreur)*	**Gaz** (%) *(erreur)*
AB	0	100	25,14 *(0,13)*	37,64 *(0,97)*	37,21 *(0,84)*	24,95 *(0,12)*	37,63 *(0,97)*	37,42 *(0,85)*
		400	23,68 *(0,12)*	35,25 *(1,05)*	41,07 *(0,93)*	23,16 *(0,12)*	34,53 *(1,08)*	42,32 *(0,96)*
		800	22,38 *(0,11)*	27,29 *(1,25)*	50,33 *(1,14)*	23,00 *(0,11)*	29,35 *(1,20)*	47,65 *(1,08)*
HC1AB	0,1	100	23,68 *(0,12)*	36,69 *(1,02)*	39,63 *(0,90)*	22,00 *(0,11)*	32,91 *(1,13)*	45,08 *(1,02)*
		400	20,35 *(0,10)*	28,86 *(1,25)*	50,79 *(1,15)*	20,44 *(0,10)*	30,55 *(1,21)*	49,01 *(1,11)*
		800	18,77 *(0,09)*	32,12 *(1,21)*	49,11 *(1,11)*	19,57 *(0,10)*	25,92 *(1,34)*	54,51 *(1,24)*
HC2AB	0,28	100	39,32 *(0,20)*	29,36 *(0,91)*	31,32 *(0,71)*	38,89 *(0,19)*	23,37 *(1,05)*	37,73 *(0,86)*
		400	35,46 *(0,18)*	28,80 *(0,99)*	35,74 *(0,81)*	36,90 *(0,18)*	23,55 *(1,08)*	39,55 *(0,90)*
		800	35,32 *(0,18)*	25,74 *(1,06)*	38,94 *(0,88)*	35,50 *(0,18)*	23,99 *(1,10)*	40,51 *(0,92)*

C.5.4 Composition de la phase gazeuse

Tableau C-10 Composition du gaz issu de la pyrolyse et la gazéification de la cellulose à différentes vitesses de chauffe

			Pyrolyse				**Gazéification**			
	SF	**Vitesse de chauffe** (°C/min)	**H_2** (%) *(erreur)*	**CH_4** (%) *(erreur)*	**CO** (%) *(erreur)*	**CO_2** (%) *(erreur)*	**H_2** (%) *(erreur)*	**CH_4** (%) *(erreur)*	**CO** (%) *(erreur)*	**CO_2** (%) *(erreur)*
Cellulose	0	100	28,23 *(0,64)*	9,92 *(0,23)*	54,57 *(1,24)*	7,28 *(0,17)*	25,08 *(0,57)*	9,60 *(0,22)*	55,81 *(1,27)*	9,51 *(0,22)*
		400	31,83 *(0,72)*	10,44 *(0,24)*	51,95 *(1,18)*	5,78 *(0,13)*	30,51 *(0,69)*	8,67 *(0,20)*	53,10 *(1,21)*	7,72 *(0,18)*
		800	44,54 *(1,01)*	2,28 *(0,05)*	51,75 *(1,17)*	1,44 *(0,03)*	35,65 *(0,81)*	5,81 *(0,13)*	52,37 *(1,19)*	6,17 *(0,14)*

Tableau C- 11 Composition du gaz issu de la pyrolyse et la gazéification de la matrice GO à différentes vitesses de chauffe

			Pyrolyse				**Gazéification**			
	SF	**Vitesse de chauffe** (°C/min)	**H_2** (%) *(erreur)*	**CH_4** (%) *(erreur)*	**CO** (%) *(erreur)*	**CO_2** (%) *(erreur)*	**H_2** (%) *(erreur)*	**CH_4** (%) *(erreur)*	**CO** (%) *(erreur)*	**CO_2** (%) *(erreur)*
GO	0	100	43,76 *(0,99)*	9,82 *(0,22)*	32,75 *(0,74)*	13,67 *(0,31)*	31,89 *(0,72)*	9,61 *(0,22)*	42,96 *(0,98)*	15,54 *(0,35)*
		400	45,79 *(1,04)*	10,57 *(0,24)*	32,58 *(0,74)*	11,06 *(0,25)*	35,82 *(0,81)*	11,56 *(0,26)*	37,50 *(0,85)*	15,13 *(0,34)*
		800	50,78 *(1,15)*	3,32 *(0,08)*	41,76 *(0,95)*	4,14 *(0,09)*	41,39 *(0,94)*	7,61 *(0,17)*	39,63 *(0,90)*	11,37 *(0,26)*
HC1GO	0,1	100	53,97 *(1,23)*	8,62 *(0,20)*	23,30 *(0,53)*	14,11 *(0,32)*	32,42 *(0,74)*	9,81 *(0,22)*	44,96 *(1,02)*	12,82 *(0,29)*
		400	45,75 *(1,04)*	11,70 *(0,27)*	33,36 *(0,76)*	9,19 *(0,21)*	35,2 *(0,80)*	11,8 *(0,27)*	39,33 *(0,89)*	13,66 *(0,31)*
		800	50,89 *(1,16)*	5,18 *(0,12)*	40,27 *(0,91)*	3,66 *(0,08)*	37,49 *(0,85)*	10,36 *(0,24)*	40,01 *(0,91)*	12,13 *(0,28)*
HC2GO	0,28	100	47,55 *(1,08)*	11,11 *(0,25)*	34,97 *(0,79)*	6,37 *(0,14)*	29,99 *(0,68)*	11,45 *(0,26)*	46,47 *(1,05)*	12,09 *(0,27)*
		400	48,28 *(1,10)*	13,12 *(0,30)*	31,98 *(0,73)*	6,62 *(0,15)*	33,79 *(0,77)*	12,93 *(0,29)*	40,77 *(0,93)*	12,52 *(0,28)*
		800	52,87 *(1,20)*	6,95 *(0,16)*	37,02 *(0,84)*	3,16 *(0,07)*	39,55 *(0,90)*	11,05 *(0,25)*	36,8 *(0,84)*	12,59 *(0,29)*

Tableau C- 12 Composition du gaz issu de la pyrolyse et la gazéification de la matrice AB à différentes vitesses de chauffe

			Pyrolyse				**Gazéification**			
	SF	**Vitesse de chauffe** (°C/min)	**H_2** (%) *(erreur)*	**CH_4** (%) *(erreur)*	**CO** (%) *(erreur)*	**CO_2** (%) *(erreur)*	**H_2** (%) *(erreur)*	**CH_4** (%) *(erreur)*	**CO** (%) *(erreur)*	**CO_2** (%) *(erreur)*
AB	0	100	37,84 *(0,86)*	7,45 *(0,17)*	38,11 *(0,87)*	16,60 *(0,38)*	30,77 *(0,70)*	7,88 *(0,18)*	42,77 *(0,97)*	18,58 *(0,42)*
		400	39,37 *(0,89)*	7,90 *(0,18)*	40,65 *(0,92)*	12,09 *(0,27)*	32,11 *(0,73)*	9,26 *(0,21)*	42,73 *(0,97)*	15,90 *(0,36)*
		800	44,8 *(1,02)*	3,90 *(0,09)*	43,15 *(0,98)*	8,15 *(0,18)*	38,98 *(0,88)*	4,93 *(0,11)*	44,1 *(1,00)*	11,99 *(0,27)*
HC1AB	0,1	100	35,49 *(0,81)*	10,58 *(0,24)*	44,48 *(1,01)*	9,45 *(0,21)*	28,56 *(0,65)*	8,56 *(0,19)*	53,05 *(1,20)*	9,83 *(0,22)*
		400	40,03 *(0,91)*	7,62 *(0,17)*	44,69 *(1,01)*	7,65 *(0,17)*	29,90 *(0,68)*	10,49 *(0,24)*	48,34 *(1,10)*	11,27 *(0,26)*
		800	39,29 *(0,89)*	7,69 *(0,17)*	46,51 *(1,06)*	6,51 *(0,15)*	36,66 *(0,83)*	6,71 *(0,15)*	48,43 *(1,10)*	8,21 *(0,19)*
HC2AB	0,28	100	42,16 *(0,96)*	10,08 *(0,23)*	38,50 *(0,87)*	9,26 *(0,21)*	29,72 *(0,67)*	8,21 *(0,19)*	45,88 *(1,04)*	16,19 *(0,37)*
		400	45,20 *(1,03)*	9,85 *(0,22)*	37,18 *(0,84)*	7,77 *(0,18)*	30,64 *(0,70)*	10,61 *(0,24)*	44,93 *(1,02)*	13,82 *(0,31)*

C.5.5 Ratio H_2/CO

Tableau C-13 Ratio H_2/CO du gaz produit par la pyrolyse et la gazéification de tous les échantillons à différentes vitesses de chauffe

			H_2/CO *(erreur)*	
	SF	**Vitesse de chauffe** (°C/min)	**Pyrolyse**	**Gazéification**
Cellulose	0	100	0,52 *(0,01)*	0,45 *(0,01)*
		400	0,61 *(0,01)*	0,57 *(0,01)*
		800	0,86 *(0,02)*	0,68 *(0,02)*
GO	0	100	1,34 *(0,03)*	0,74 *(0,02)*
		400	1,41 *(0,03)*	0,96 *(0,02)*
		800	1,22 *(0,03)*	1,04 *(0,02)*
HC1GO	0,1	100	2,32 *(0,05)*	0,72 *(0,02)*
		400	1,37 *(0,03)*	0,89 *(0,02)*
		800	1,26 *(0,03)*	0,94 *(0,02)*
HC2GO	0,28	100	1,36 *(0,03)*	0,65 *(0,01)*
		400	1,51 *(0,03)*	0,83 *(0,02)*
		800	1,43 *(0,03)*	1,07 *(0,02)*
AB	0	100	0,99 *(0,02)*	0,72 *(0,02)*
		400	0,97 *(0,02)*	0,75 *(0,02)*
		800	1,04 *(0,02)*	0,88 *(0,02)*
HC1AB	0,1	100	0,80 *(0,02)*	0,54 *(0,01)*
		400	0,90 *(0,02)*	0,62 *(0,01)*
		800	0,84 *(0,02)*	0,76 *(0,02)*
HC2AB	0,28	100	1,10 *(0,02)*	0,65 *(0,01)*
		400	1,22 *(0,03)*	0,68 *(0,02)*
		800	1,15 *(0,03)*	0,84 *(0,02)*

Références

[1] J. T. Scanlon and D. E. Willis, “Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept,” *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 23, no. 8, pp. 333–340, Aug. 1985, doi: 10.1093/chromsci/23.8.333.

Jean-Noël SEMAAN

Performance énergétique de la carbonisation hydrothermale
Etude des procédés de pyrolyse et de gazéification des hydrochars

La carbonisation hydrothermale (HTC) est une voie prometteuse de valorisation énergétique de la biomasse humide. Elle permet de produire notamment un matériau combustible carboné appelé «hydrochar». L'objectif général de cette thèse est d'étudier le potentiel des hydrochars comme vecteurs énergétiques. Les hydrochars de cette étude sont obtenus par l'HTC de deux biomasses considérées comme déchets agricoles : les grignons d'olives (GO) et la bagasse d'Agave Salmiana (AB). La composition chimique de ces biomasses représente un facteur important pour les procédés thermochimiques. Une étude comparative de méthodes analytiques pour quantifier les constituants de la biomasse est réalisée. Une stratégie pour le choix de la méthode est également proposée. Outre la composition chimique, les conditions opératoires ont également un impact sur le procédé étudié. Un plan Doehlert est employé pour évaluer les effets de la température (T) et de la durée de traitement (t) sur les propriétés des hydrochars des GO et de l'AB. Les conditions optimales ciblant des pouvoirs calorifiques supérieurs, des rendements massiques et énergétiques élevés, sont déterminées. Une évaluation énergétique globale de l'HTC est en outre réalisée. Trois scénarios sont étudiés visant le devenir de la phase liquide issue de l'HTC. Des méthodologies de plan d'expériences et d'analyse de la surface de réponse ont permis de définir les plages de bilan énergétique positif pour chaque scénario. Par ailleurs, la pyrolyse et la gazéification couplées à l'HTC est une option intéressante permettant de convertir les hydrochars, en gaz riche en H_2, CO et CH_4. Deux hydrochars sont sélectionnés pour cette étude en fonction de la sévérité de l'HTC. Leurs comportements sont évalués sous des conditions opératoires variables telles que des vitesses de chauffe élevées (100 à 800°C/min) et des atmosphères réactives différentes. Une étude cinétique de la pyrolyse de ces hydrochars basée sur des modèles isoconversionnels est également menée. Elle montre que des relations de linéarité sont obtenues avec les modèles appliqués permettant de déterminer des énergies d'activation apparentes pour des taux de conversion du solide compris entre 0,1 et 0,7. De plus, il s'avère que l'HTC influence la décomposition de l'hydrochar pendant la pyrolyse, avec des variations selon la matière première. Par exemple, l'hydrochar provenant des GO est plus susceptible à la pyrolyse que celui provenant de l'AB. Finalement, les vitesses de chauffe élevées et la nature de l'atmosphère réactive ont également un impact sur les rendements des produits et la composition du syngas. Chaque matière première présente des variations propres en réponse aux paramètres susmentionnés. Les hydrochars les moins carbonisés produisent du syngas avec un pouvoir calorifique inférieur le plus élevé. Cela confirme l'effet bénéfique de l'HTC sur la pyrolyse et la gazéification des GO et AB.

Mots clés : Biomasse, déchets agricoles, composition chimique, carbonisation hydrothermale, Doehlert, bilan énergétique, pyrolyse, gazéification, étude cinétique, syngas, analyse thermogravimétrique.

Energy performance of hydrothermal carbonization
Study of hydrochar pyrolysis and gasification processes

Hydrothermal carbonization is a promising route for the energetic valorization of wet biomass. It produces mainly a carbonaceous fuel material called "hydrochar". The objective of this thesis is to study the potential of hydrochars as energy carriers. The hydrochars in this study are obtained from the HTC of two biomasses considered as agricultural waste: olive pomace (GO) and Agave Salmiana bagasse (AB). The chemical composition of these biomasses is an important factor for thermochemical processes. A comparative study of analytical methods applied for biomass constituents' quantification is conducted. A strategy for the choice of the method is also suggested. In addition to the chemical composition, the operating conditions also have an impact on the process studied. A Doehlert plan is used to evaluate the effects of temperature (T) and treatment duration (t) on the properties of GO and AB hydrochars. Optimal conditions targeting higher calorific values, high mass and energy yields, are determined. An overall energy assessment of HTC is also carried out. Three scenarios regarding the becoming of HTC's liquid phase are studied. In addition, the association of Doehlert design and response surface methodology (RSM) allowed the definition of positive energy balance ranges for each scenario. Furthermore, pyrolysis and gasification can be combined with HTC to convert hydrochars into a gas rich in H_2, CO and CH_4. Two hydrochars are selected for this study based on the severity of the HTC process. Their behavior is studied under different operating conditions, such as high heating rates (100 to 800°C/min) and different reactive atmospheres. A kinetic analysis of the pyrolysis of these hydrochars is also carried out using isoconversional models. It demonstrates that linearity relations are obtained using the applied models, allowing for the determination of apparent activation energies for solid conversion rates ranging from 0.1 to 0.7. Furthermore, it was shown that HTC affects hydrochar breakdown during pyrolysis, with changes depending on the input material. Hydrochar derived from GO, for example, is more prone to pyrolysis than hydrochar derived from AB. Finally, high heating rates and reactive atmosphere influence the products yields and composition of the syngas. In response to these aforementioned conditions, each raw material shows distinct tendencies. Hydrochars with a lower carbon content yield syngas with the highest low heating value. This confirms HTC's positive effect on the pyrolysis and the gasification of GO and AB.

Keywords: biomass, agricultural waste, chemical composition, hydrothermal carbonization, Doehlert, energy balance, pyrolysis, gasification, kinetic analysis, syngas, thermogravimetric analysis.

Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité, et Environnement (ICARE)-CNRS UPR3021
1C avenue de la recherche scientifique 45071
Orléans Cedex 2, France