



HAL
open science

Optimisation structurelle et opératoire de procédés de valorisation thermochimique de biomasse algale

Arthur Do Nascimento Rocha

► **To cite this version:**

Arthur Do Nascimento Rocha. Optimisation structurelle et opératoire de procédés de valorisation thermochimique de biomasse algale. Génie des procédés. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2023. Français. NNT : 2023PAUU3032 . tel-04548336

HAL Id: tel-04548336

<https://theses.hal.science/tel-04548336>

Submitted on 16 Apr 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.

THÈSE
UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
École doctorale des Sciences Exactes et leurs Applications (ED 211)

Présentée et soutenue le 18 Juillet 2023
par Arthur Lucas DO NASCIMENTO ROCHA

pour obtenir le grade de docteur
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour
Spécialité : Génie de procédés

Optimisation structurelle et opératoire de procédés de
valorisation thermochimique de biomasse algale

MEMBRES DU JURY

RAPPORTEURS

Xuan MEYER Professeur des universités / Institut National Polytechnique de Toulouse
Sary AWAD Maître assistant / IMT Atlantique

EXAMINATEURS

Patricia ARLABOSSE Professeur des universités / IMT Mines Albi-Carmaux
Sabine SOCHARD Maître de conférences / Université de Pau et des Pays de l'Adour

DIRECTEUR

Frédéric MARIAS Professeur des universités / Université de Pau et des Pays de l'Adour



Nomenclature des principaux symboles

A_{rx}	Constante pré-exponentielle de la loi d'Arrhenius
C_W	Concentration de la solution de lavage en HCl
$\overline{C_p}$	Capacité thermique molaire à pression constante
C_p	Capacité thermique massique à pression constante
D_W	Durée du lavage
Ea_{rx}	Energie d'activation de la réaction rx
E_h	Chaleur sensible
E^{cen}	Pourcentage d'élimination de cendres
F	Débit molaire
G_T	Energie libre de Gibbs total du système
\overline{h}	Enthalpie molaire
h	Enthalpie massique
K_j	Constante d'adsorption
k_{rx}	Constante cinétique de la réaction rx
L_v	Chaleur latente de vaporisation
\dot{m}	Débit massique
PCS	Pouvoir calorifique supérieur
p_j	Pression partielle de l'espèce « j »
P_{reac}	Pression du réacteur
Q_{BT}	Consommation énergétique d'une brique technologique
R	Constante universelle des gaz parfaits
Re_{part}	Nombre de Reynolds particulaire
r_{rx}	Vitesse de la réaction rx
R_{S-M}	Rapport volume de solution de lavage-masse d'algue en ml/g de matière sèche
S_{reac}	Section transversale du réacteur
T_{DT}	Température de torréfaction sèche

t_{SAD}	<i>Temps de séjour de la digestion anaérobie</i>
t_{SDT}	<i>Temps de séjour à la température de torréfaction sèche</i>
T_W	<i>Température du lavage</i>
T_{reac}	<i>Température du réacteur</i>
u_{gaz}	<i>Vitesse d'écoulement du gaz</i>
\dot{V}	<i>Débit volumique</i>
x	<i>Fraction massique</i>
\bar{x}	<i>Fraction molaire</i>
$\delta_{i,j}$	<i>Nombre de moles l'élément i dans le composé j</i>
ν_{rx}^{dig}	<i>Coefficient stoechiométrique du composé « dig » dans la réaction rx</i>
ρ_{cat}	<i>Masse volumique du catalyseur</i>
ρ_{dig}	<i>Concentration massique des composées dans la méthanisation</i>
ΔG^0	<i>Energie libre de Gibbs de formation</i>
η	<i>Rendement massique ou énergétique</i>

Indices/exposants

0	<i>Initial</i>
bio	<i>Composé dans l'analyse biochimique</i>
BM_0	<i>Entrée principale</i>
BM_f	<i>Sortie principale</i>
bs	<i>Fraction sèche de la biomasse</i>
BT	<i>Brique technologique</i>
C	<i>Carbone</i>
$Carb$	<i>Carbohydrates</i>
cat	<i>Catalyseur</i>
cen	<i>Cendres</i>
Dig	<i>Espèces dans le modèle de digestion (biochimique, bactéries, H_2O, NH_3, CH_4, CO_2)</i>
E	<i>Énergie</i>

<i>f</i>	<i>Final</i>
<i>GP</i>	<i>Gaz produit</i>
<i>H</i>	<i>Hydrogène</i>
<i>hum</i>	<i>Humidité</i>
<i>i</i>	<i>Composé en phase solide (analyse proche, analyse ultime et analyse biochimique)</i>
<i>Iner</i>	<i>Inertes</i>
<i>j</i>	<i>Composé gazeux</i>
<i>Lipi</i>	<i>Lipides</i>
<i>m</i>	<i>Masse</i>
<i>N</i>	<i>Azote</i>
<i>O</i>	<i>Oxygène</i>
<i>org</i>	<i>Matière organique</i>
<i>p</i>	<i>Composé dans l'analyse proche</i>
<i>part</i>	<i>Particule</i>
<i>Prot</i>	<i>Protéines</i>
<i>reac</i>	<i>Réacteur</i>
<i>rx</i>	<i>Indices de réactions</i>
<i>S</i>	<i>Sortie secondaire</i>
<i>S</i>	<i>Soufre</i>
<i>st</i>	<i>Emplacement dans le prétraitement</i>
<i>U</i>	<i>Utilité</i>
<i>ub</i>	<i>Composé dans l'analyse ultime ou biochimique</i>
<i>ult</i>	<i>Composé dans l'analyse élémentaire</i>

Table de matières

Nomenclature des principaux symboles	I
Indices/exposants.....	II
Table de matières	IV
Table des tableaux.....	VII
Table des figures	XV
1 Contexte, problématique et objectifs	1
2 État de l'art	4
2.1 Biomasse Algale	4
2.2 Conversion de biomasse	7
2.2.1 Gazéification.....	7
2.2.2 Combustion directe.....	10
2.2.3 Digestion anaérobie.....	11
2.3 Conversion du biogaz et du syngaz	14
2.3.1 Reformage à sec	15
2.3.2 Méthanation.....	15
2.3.3 Conversion du gaz à l'eau	17
2.4 Prétraitement – Briques technologiques	19
2.4.1 Lavages à l'eau et à l'acide.....	20
2.4.2 Filtration.....	21
2.4.3 Torrification humide.....	21
2.4.4 Torrification sèche.....	22
2.4.5 Séchage thermique.....	24
2.5 Évaluation économique des briques technologiques.....	24
2.6 Optimisation des procédés de conversion d'algues	26
2.7 Bilan de l'état de l'art	26
3 Méthodologie	28

3.1	Modèles mathématiques.....	29
3.1.1	Modèles de prétraitement.....	29
3.1.2	Technologies de conversion.....	80
3.1.3	Modèles simplifiés.....	108
3.2	Création de la chaîne de valorisation.....	109
3.2.1	Superstructure d'optimisation – Étape de prétraitement.....	111
3.2.2	Courants de matière.....	114
3.2.3	Variables d'optimisation de la chaîne complète de valorisation.....	116
3.2.4	Initialisation du problème d'optimisation.....	119
4	Résultats et discussions.....	120
4.1	Validation de la superstructure de prétraitement.....	122
4.1.1	Cas 1.....	124
4.1.2	Cas 2.....	126
4.1.3	Cas 3.....	128
4.1.4	Bilan.....	131
4.2	Études de cas.....	132
4.2.1	Production de méthane.....	133
4.2.2	Production de syngaz.....	171
4.2.3	Production de chaleur.....	188
4.2.4	Production de dihydrogène.....	196
4.2.5	Analyse comparée.....	202
5	Conclusion et perspectives.....	203
	Références bibliographiques.....	206
	Annexes.....	220
	Enthalpies de formation (ΔH_{298}^0).....	220
	Energie libre de Gibbs (ΔG_f^0).....	220
	Capacité thermique à pression constante (C_p).....	221
	Viscosité dynamique (μ).....	221

Table des tableaux

Tableau 1 Valeurs de pouvoir calorifique supérieur des biomasses : C. Vulgaris, U. Lactuca, Tige de bois et déchets forestier et agricole.	6
Tableau 2 Energies d'activation de la combustion de l'Ulva Lactuca et son biochar (Koçer & Özçimen, 2021).....	11
Tableau 3 Réactions possibles entre les composés impliqués dans la méthanation catalytique (Xu & Froment, 1989).	16
Tableau 4 Liste des opérations unitaires dont des corrélations pour le CAPEX et l'OPEX trouvées dans la littérature.	25
Tableau 5 Variables à déterminer par le modèle mathématique pour chaque brique technologique.....	31
Tableau 6 Rendements massiques de la matière organique et des cendres et rendement énergétique. Lavages.	35
Tableau 7 Facteurs expérimentaux et leurs intervalles.....	37
Tableau 8 Valeur des autres facteur expérimentaux. Évaluation de l'effet de la température. Lavage.	38
Tableau 9 Fraction de cendres dans la matière sèche avant et après lavage. Évaluation de l'effet de la température. Lavages.....	39
Tableau 10 Rendement de la matière organique et pourcentage d'élimination des cendres. Évaluation de l'effet de la température. Lavages.	40
Tableau 11 Valeur des autres facteur expérimentaux. Évaluation de l'effet du rapport volume de solution de lavage – masse d'algue. Lavages.	40
Tableau 12 Valeur des autres facteur expérimentaux. Évaluation de l'effet de la durée. Lavages.....	42
Tableau 13 Valeur des autres facteur expérimentaux. Évaluation de l'effet de la concentration d'HCl. Lavage.....	43
Tableau 14 Rendement de la matière organique. Évaluation de l'effet de la concentration d'acide. Lavages.	44
Tableau 15 Résultats expérimentaux ajoutés dans les modèles de lavage à l'eau et lavage à l'acide.....	46
Tableau 16 Résultats expérimentaux – pourcentage d'élimination des cendres, fraction finale de cendres et rendement de la matière organique. Lavages.....	47
Tableau 17 Rendements massiques de la matière organique et des cendres et rendement énergétique. Torrification humide.....	48

Tableau 18 Conditions initiale et finale de la torréfaction humide et les enthalpies de correspondantes de l'eau - base de données NIST.	49
Tableau 19 Rendements massiques de la matière organique et des cendres et rendement énergétique. Torréfaction sèche.	50
Tableau 20 Gaz d'inertage, débit du gaz d'inertage, vitesse de chauffe et masse de l'échantillon. Torréfaction sèche.	52
Tableau 21 Plan d'expériences. Température et temps de torréfaction. Torréfaction sèche.	53
Tableau 22 Plan d'expériences. Température et temps de torréfaction et rendements massiques. Torréfaction sèche.	55
Tableau 23 Rendement massique expérimental et calculé pour une expérience à l'intérieur du domaine investigué. Torréfaction sèche.	56
Tableau 24 Paramètres cinétiques ajustés pour la torréfaction sèche – Modèle de Di Blasi et Lanzetta. Torréfaction sèche.	60
Tableau 25 Valeurs de rendements massiques expérimentaux et calculés à partir du modèle cinétique après ajustement des paramètres. Torréfaction sèche.	60
Tableau 26 Composition type du gaz de torréfaction (adapté de Casajus, 2010, en soutirant l'eau éliminée par le séchage).	64
Tableau 27 Rendements massiques et énergétiques des opérations unitaires de prétraitement, leurs consommations énergétiques, spécifications et courant d'utilité. Données de la littérature.	69
Tableau 28 Rendements massiques et énergétiques des opérations unitaires de prétraitement, leurs consommations énergétiques, spécifications et courant d'utilité. À l'issue des études expérimentales.	69
Tableau 29 Opérations unitaires, équipements, matériaux et temps de passages pour détermination du CAPEX.	71
Tableau 30 Modèle linéaire des prix des équipement, y -prix en €2022, x – capacité (m^3 * m^3/h).	72
Tableau 31 CEPCI de l'année 2000 et 2022 pour la mise à jour des CAPEX.	72
Tableau 32 Données du le lavage à l'acide. Évaluation économique.	75
Tableau 33 CAPEX - lavage à l'acide. Évaluation économique.	75
Tableau 34 OPEX - lavage à l'acide. Évaluation économique.	75
Tableau 35 Données de la filtration. Évaluation économique.	76
Tableau 36 CAPEX - Filtration. Évaluation économique.	76
Tableau 37 OPEX - Filtration. Évaluation économique.	76

Tableau 38 Capacités et surface de chauffes pour séchoir rotatif (Chauvel, 2003).	77
Tableau 39 Données du séchage thermique. Évaluation économique.	78
Tableau 40 CAPEX – Séchage thermique. Évaluation économique.....	78
Tableau 41 OPEX – Séchage Thermique. Évaluation économique.....	78
Tableau 42 Données de la torréfaction sèche. Évaluation économique.....	79
Tableau 43 CAPEX – Torréfaction sèche. Évaluation économique.	79
Tableau 44 OPEX – Torréfaction sèche. Évaluation économique.	79
Tableau 45 OPEX - Coûts d'alimentation et de main d'œuvre. Évaluation économique. .	79
Tableau 46 Données d'entrée pour l'utilisation du modèle d'équilibre (Ptasinski et al., 2007). Courants d'entrée de biomasse (débit, température, composition proche, composition élémentaire et pouvoir calorifique) et d'agent gazéifiant (débits molaires des espèces et température). Validation du modèle de gazéification.	86
Tableau 47 Températures adiabatiques de gazéification. Validation modèle de gazéification.	87
Tableau 48 Température de flamme adiabatique de différents types de biomasses (Sami et al., 2001) et température calculée par le modèle en régime de combustion. Validation du modèle de gazéification	88
Tableau 49 Données de base pour l'estimation du prix du gazéifieur.	90
Tableau 50 Données d'entrée du modèle de gazéification. Exemple d'application. Evaluation de la gazéification	91
Tableau 51 Données de la gazéification. Evaluation économique.....	92
Tableau 52 CAPEX et OPEX gazéification. Evaluation économique.....	92
Tableau 53 Réactions, lois de vitesse et catalyseurs des briques technologiques de conversion catalytiques dans la chaîne de valorisation.....	95
Tableau 54 Constantes cinétiques et d'adsorption pour les calculs des vitesses des réactions dans les briques technologiques de conversion catalytiques et intervalle de température opérateur.....	96
Tableau 55 Constantes cinétiques et d'adsorption pour les calculs des vitesses des réactions dans les procédés catalytiques et intervalle de température opératoire.....	97
Tableau 56 Prix des catalyseurs pour les opérations unitaires de méthanation, gaz l'eau et reformage à sec.	98
Tableau 57 Données d'entrée réacteur de méthanation catalytique. Application du modèle de réacteur catalytique.	99
Tableau 58 CAPEX et OPEX réacteur catalytique. Evaluation économique.....	101

Tableau 59 Réaction de dégradation de macronutriments de la biomasse et des bactéries et leurs vitesses de réaction (Weinrich & Nelles, 2021).	103
Tableau 60 Coefficients stœchiométrique massiques réactions de la digestion anaérobique (Weinrich & Nelles, 2021).	103
Tableau 61 Pouvoir calorifique supérieur des macronutriments de la biomasse. Valeurs estimés à partir des PCIs .(Lardon et al., 2009).	104
Tableau 62 Données d'entrée du réacteur de digestion anaérobique. Application du modèle digestion anaérobique.	106
Tableau 63 Débits massiques des espèces en entrée et en sortie du digesteur. Application du modèle.	107
Tableau 64 Variables d'optimisation dans la chaîne de valorisation.	116
Tableau 65 Liste de variables auxiliaire ajoutées au modèle de gazéification.	118
Tableau 66 Liste d'inéquations du modèle de gazéification.	118
Tableau 67 Liste d'inéquations du modèle de réacteur catalytique.	118
Tableau 68 Analyses proches, ultimes et biochimiques des biomasses investiguées (C. Vulgaris, Ulva Lactuca et déchet de bois), leurs PCIs et débits maximaux.	121
Tableau 69 Résultats du problème d'optimisation, valeurs des variables d'optimisation et de la fonction objectif. Cas 1. Validation de la superstructure d'optimisation.	125
Tableau 70 Caractéristiques du courant de biomasse prétraitée calculée par l'analyse systématique et par l'analyse basée sur l'optimisation. Cas 1. Validation de la superstructure d'optimisation.	125
Tableau 71 Résultats du problème d'optimisation, valeurs des variables d'optimisation et de la fonction objectif. Cas 2. Validation de la superstructure d'optimisation.	127
Tableau 72 Caractéristiques du courant de biomasse prétraitée calculée par l'analyse systématique et par l'analyse basée sur l'optimisation. Cas 2. Validation de la superstructure d'optimisation.	128
Tableau 73 Résultats du problème d'optimisation, valeurs des variables d'optimisation et de la fonction objectif. Cas 3. Validation de la superstructure d'optimisation.	130
Tableau 74 Caractéristiques du courant de biomasse prétraitée calculée par l'analyse systématique et par l'analyse basée sur l'optimisation. Cas 3. Validation de la superstructure d'optimisation.	130
Tableau 75 Valeurs des variables d'optimisation. Production de CH ₄ . Microalgues. Méthanation catalytique.	138
Tableau 76 Prétraitement - Production de CH ₄ . Microalgues. Méthanation catalytique.	141

Tableau 77 Conversion et post-conversion - Production de CH ₄ . Microalgues. Méthanation catalytique.	141
Tableau 78 Puissances thermiques et entrées secondaires des opérations unitaires de la chaîne de valorisation. Production de CH ₄ . Microalgues. Méthanation catalytique.	142
Tableau 79 Puissances thermiques et entrées secondaires des opérations unitaires ramenées au débit de biomasse entrant et à la production de méthane de la chaîne de valorisation. Production de CH ₄ . Microalgues. Méthanation catalytique.	142
Tableau 80 Analyse économique du procédé de valorisation. Production de CH ₄ . Microalgues. Méthanation catalytique.	143
Tableau 81 Analyse économique du procédé de valorisation par kilogramme de biomasse brute et par kilogramme de méthane produit. Production de CH ₄ . Microalgues. Méthanation catalytique.	144
Tableau 82 Synthèse des variables clés du procédé de valorisation. Production de CH ₄ . Microalgues. Méthanation catalytique.	146
Tableau 83 Valeurs des variables d'optimisation. Production de CH ₄ . Macroalgue. Méthanation catalytique.	147
Tableau 84 Prétraitement Production de CH ₄ . Macroalgues. Méthanation catalytique. .	149
Tableau 85 Conversion et post-conversion Production de CH ₄ . Macroalgues. Méthanation catalytique.	149
Tableau 86 Puissances thermiques et entrées secondaires des opérations unitaires de la chaîne de valorisation. Production de CH ₄ . Macroalgues. Méthanation catalytique.	150
Tableau 87 Puissances thermiques et entrées secondaires des opérations unitaires ramenées au débit de biomasse entrant et à la production de méthane de la chaîne de valorisation. Production de CH ₄ . Macroalgues. Méthanation catalytique.	150
Tableau 88 Analyse économique du procédé de valorisation. Production de CH ₄ . Macroalgues. Méthanation catalytique.	151
Tableau 89 Analyse économique du procédé de valorisation par kilogramme de biomasse brute et par kilogramme de méthane produit. Production de CH ₄ . Macroalgues. Méthanation catalytique.	151
Tableau 90 Synthèse des variables clés du procédé de valorisation. Production de CH ₄ . Macroalgues. Méthanation catalytique.	153
Tableau 91 Valeurs des variables d'optimisation. Production de CH ₄ – Coût de production. Microalgue. Méthanation catalytique.	155
Tableau 92 Prétraitement. Production de CH ₄ – Coût de production. Microalgue. Méthanation catalytique.	156

Tableau 93 Conversion et post-conversion. Production de CH ₄ – Coût de production. Microalgue. Méthanation catalytique.	156
Tableau 94 Puissances thermiques et entrées secondaires des opérations unitaires de la chaîne de valorisation. Minimisation du coût de production. Production de CH ₄ – Coût de production. Microalgues. Méthanation catalytique.	157
Tableau 95 Puissances thermiques et entrées secondaires des opérations unitaires ramenées au débit de biomasse entrant et à la production de méthane de la chaîne de valorisation. Minimisation du coût de production. . Production de CH ₄ – Coût de production. Microalgues. Méthanation catalytique.....	157
Tableau 96 Analyse économique du procédé de valorisation. Production de CH ₄ – Coût de production. Microalgues. Méthanation catalytique.	158
Tableau 97 Analyse économique du procédé de valorisation par kilogramme de biomasse brute et par kilogramme de méthane produit. Production de CH ₄ – Coût de production. Microalgues. Méthanation catalytique.....	158
Tableau 98 Synthèse des variables clés du procédé de valorisation. Production de CH ₄ . Microalgues. Méthanation catalytique.....	159
Tableau 99 Valeurs des variables d'optimisation. Production de CH ₄ . Déchet de bois. Méthanation catalytique.....	161
Tableau 100 Prétraitement. Production de CH ₄ . Déchet de bois. Méthanation catalytique.	163
Tableau 101 Conversion et post-conversion. Production de CH ₄ . Déchet de bois. Méthanation catalytique.....	163
Tableau 102 Puissances thermiques et entrées secondaires des opérations unitaires de la chaîne de valorisation. Minimisation du coût de production. Production de CH ₄ . Déchet de bois. Méthanation catalytique.....	164
Tableau 103 Puissances thermiques et entrées secondaires des opérations unitaires ramenées au débit de biomasse entrant et à la production de méthane de la chaîne de valorisation. Minimisation du coût de production. Production de CH ₄ . Déchet de bois. Méthanation catalytique.	164
Tableau 104 Analyse économique du procédé de valorisation. Production de CH ₄ . Déchet de bois. Méthanation catalytique.	165
Tableau 105 Synthèse des variables clés du procédé de valorisation. Production de CH ₄ . Déchet de bois et Microalgue. Méthanation catalytique.	166
Tableau 106 Valeurs des variables d'optimisation. Production de CH ₄ . Microalgue. Digestion anaérobie.	168

Tableau 107 Prétraitement. Production de CH ₄ . Microalgues. Digestion anaérobie.	169
Tableau 108 Biogaz. Production de CH ₄ . Microalgues. Digestion anaérobie.....	169
Tableau 109 Synthèse des variables clés du procédé de valorisation. Production de CH ₄ . Microalgues. Digestion anaérobie.....	170
Tableau 110 Valeurs des variables d'optimisation. Production de syngaz. Microalgues. Gazéification.	173
Tableau 111 Prétraitement. Production de syngaz. Microalgues. Gazéification.....	174
Tableau 112 Conversion. Production de syngaz. Microalgues. Gazéification.....	174
Tableau 113 Synthèse des variables clés du procédé de valorisation. Production de syngaz. Microalgues. Gazéification.....	175
Tableau 114 Valeurs des variables d'optimisation. Production de syngaz. Macroalgues. Gazéification.	176
Tableau 115 Prétraitement. Production de syngaz. Macroalgues. Gazéification	177
Tableau 116 Conversion et post-conversion. Production de syngaz. Macroalgues. Gazéification	177
Tableau 117 Synthèse des variables clés du procédé de valorisation. Production de syngaz. Macroalgues. Gazéification.	178
Tableau 118 Valeurs des variables d'optimisation. Production de syngaz. Microalgues et macroalgues. Gazéification.	179
Tableau 119 Prétraitement. Production de syngaz. Microalgues et macroalgues. Gazéification.	180
Tableau 120 Conversion. Production de syngaz. Microalgues et macroalgues. Gazéification.	180
Tableau 121 Synthèse des variables clés du procédé de valorisation. Production de syngaz. Microalgue et macroalgues. Gazéification.	181
Tableau 122 Variables des procédés de valorisation. Production de syngaz. Microalgue et/ou macroalgues. Gazéification.....	182
Tableau 123 Valeurs des variables d'optimisation. Production de syngaz. Microalgue. Reformage à sec.....	184
Tableau 124 Prétraitement. Production de syngaz. Microalgues et macroalgues. Reformage à sec.....	185
Tableau 125 Conversion et post-conversion. Production de syngaz. Microalgues et macroalgues. Reformage à sec.....	185

Tableau 126 Consommation énergétiques/Puissances thermiques et entrées secondaires des opérations unitaires de la chaîne de valorisation. Production de syngaz. Microalgues et macroalgues. Reformage à sec.....	186
Tableau 127 Variables des procédés de valorisation. Production de syngaz. Microalgues et macroalgues. Reformage à sec.....	187
Tableau 128 Valeurs des variables d'optimisation. Production de chaleur. Microalgue.	190
Tableau 129 Prétraitement. Production de chaleur. Microalgues.....	191
Tableau 130 Combustion. Production de chaleur. Microalgues.....	191
Tableau 131 Variables des procédés de valorisation. Production de chaleur. Microalgues.	192
Tableau 132 Valeurs des variables d'optimisation. Production de chaleur. Macroalgue.	193
Tableau 133 Prétraitement. Production de chaleur. Macroalgue	194
Tableau 134 Combustion. Production de chaleur. Macroalgue	194
Tableau 135 Température de combustion par ratio débit d'agent oxydant – débit de biomasse, microalgues et macroalgues. Production de chaleur	195
Tableau 136 Variables des procédés de valorisation. Production de chaleur. Macroalgues.	195
Tableau 137 Valeurs des variables d'optimisation. Production de H ₂ . Microalgues.....	198
Tableau 138 Prétraitement. Production de H ₂ . Microalgue.	199
Tableau 139 Conversion et post-conversion. Production de H ₂ . Microalgue.....	199
Tableau 140 Consommation énergétiques/Puissances thermiques et entrées secondaires des opérations unitaires de la chaîne de valorisation. Production de H ₂ . Microalgue.....	200
Tableau 141 Synthèse des variables clés du procédé de valorisation. Production d'H ₂ . Microalgues.....	201
Tableau 142 Etudes de cas présentant un taux de retour énergétique supérieur à 1. ...	202
Tableau 143 Enthalpies de formation à 298 K et 1 bar (Basu, 2010).....	220
Tableau 144 Coefficients pour le calcul de l'énergie libre en fonction de la température (Basu, 2010).....	220
Tableau 145 Coefficients pour le calcul de capacité thermique à pression constante. (Basu, 2010).....	221
Tableau 146 Coefficients pour le calcul de la viscosité dynamique (Kopyscinski, 2010).	221

Table des figures

Figure 1 Voies de conversion de biomasse et leurs principaux procédés.....	7
Figure 2 Etapes de la digestion anaérobie, produits et groupes de microbiens impliqués (traduit par Escudie & Cresson, 2017), original : Cabezas et al., 2015.	12
Figure 3 Schéma de conversion du biogaz en syngaz et du syngaz en H ₂ et CH ₄	14
Figure 4 Division des opérations unitaire de prétraitement selon leurs objectifs principal.	19
Figure 5 Répartition moyenne des produits lors de la torréfaction d'une biomasse sèche (Casajus, 2010).....	23
Figure 6 Schéma bloc pour une opération unitaire quelconque dans l'étape de prétraitement.	30
Figure 7 Effet de la température sur le pourcentage d'élimination des cendres. Lavages.	39
Figure 8 Effet du rapport volume de solution de lavage – masse d'algue sur le pourcentage d'élimination des cendres. Lavages.....	41
Figure 9 Effet de la durée du lavage sur le pourcentage d'élimination des cendres. Lavages.	42
Figure 10 Effet de la concentration d'acide sur le pourcentage d'élimination des cendres. Lavages.....	43
Figure 11 Signaux TG pour les expériences menées. Torréfaction sèche.....	54
Figure 12 Signaux signal DTG pour les expériences menées. Torréfaction sèche.	54
Figure 13 Modèle réactionnel de Di Blasi et Lanzetta pour la détermination des paramètres cinétiques. Torréfaction sèche.....	56
Figure 14 Algorithme d'ajustement des paramètres cinétiques. Torréfaction sèche.	58
Figure 15 Courbes DTG expérimentale et calculée à partir du modèle cinétique après ajustement des paramètres. Torréfaction sèche.	61
Figure 16 Courbes TG expérimentale et calculée à partir du modèle cinétique après ajustement des paramètres. (A) – 250 °C et 15 min, (B) – 250 °C et 30 min, (C) – 300 °C et 15 min, (D) – 300 °C et 60 min et (E) – 275 °C et 22 min. Torréfaction sèche.....	62
Figure 17 Rendement énergétique en fonction du rendement de matière organique. Modèle vs données expérimentales (W. H. Chen, Huang, Chang, & Chen, 2015). Torréfaction sèche...	65
Figure 18 Schéma bloc de la gazéification.	82
Figure 19 Résultats calculés dans ce travail et ceux de Ptasinski et al., 2007 pour deux types de biomasse. Validation modèle de gazéification.	87

Figure 20 Produits de combustion pour les biomasses sélectionnées. Validation du modèle de gazéification.	89
Figure 21 Schéma bloc des réacteurs catalytiques pour des opérations unitaires de méthanation, conversion du gaz à l'eau et reformage à sec.	93
Figure 22 Profil des débit molaires partiels le long du réacteur de méthanation catalytique. Application du modèle de réacteur catalytique.	100
Figure 23 Profil de la puissance thermique absolue au long du réacteur. Application du modèle de réacteur catalytique.....	100
Figure 24 Schéma bloc du réacteur de digestion anaérobie.....	102
Figure 25 Schéma complet de la chaîne de valorisation.	110
Figure 26 Schéma bloc de la superstructure de prétraitement.	111
Figure 27 Schéma bloc d'une brique technologique quelconque dans la chaîne de valorisation.....	114
Figure 28 Potentiels énergétiques de séquences de prétraitement présélectionnées. Cas1 – Analyse systématique. Validation de la superstructure d'optimisation.	124
Figure 29 Potentiels énergétiques de séquences de prétraitement présélectionnées. Cas 2. Validation de la superstructure d'optimisation.....	126
Figure 30 Contenus énergétiques des biomasses prétraitées et demandes énergétiques des meilleures séquences pour le deuxième cas et la meilleure du cas 1 (Séchage thermique). Cas 2. Validation de la superstructure d'optimisation.....	127
Figure 31 Fraction en cendres dans la biomasse prétraitée pour les séquences de prétraitement et seuil de composition. Cas 3. Validation de la superstructure de prétraitement.....	128
Figure 32 Pouvoir calorifique de la biomasse prétraitée pour les séquences de prétraitement et seuil de PCI. Cas 3. Validation de la superstructure de prétraitement.....	129
Figure 33 Potentiels énergétiques des prétraitements répondant aux contraintes sur les cendres et sur le PCI. Cas3. Validation de la superstructure d'optimisation.....	130
Figure 34 Schéma bloc de la chaîne de valorisation pour la production de méthane. Études de cas.	133
Figure 35 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge. Production de CH ₄ . Microalgues. Méthanation catalytique.....	141
Figure 36 Répartition des coûts de production de la chaîne de valorisation (OPEX : alimentation, procédés et opérateur ; CAPEX : coût d'investissement/temps de dépréciation). Production de CH ₄ . Microalgues. Méthanation catalytique.	145
Figure 37 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge Production de CH ₄ . Macroalgues. Méthanation catalytique.	149

Figure 38 Répartition des coûts de production de la chaîne de valorisation (OPEX : alimentation, procédés et opérateur ; CAPEX : coût d'investissement/temps de dépréciation). Production de CH ₄ . Macroalgues. Méthanation catalytique.	152
Figure 39 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge. Production de CH ₄ – Coût de production. Microalgue. Méthanation catalytique.....	156
Figure 40 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge. Production de CH ₄ . Déchet de bois. Méthanation catalytique.	163
Figure 41 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge Production de CH ₄ . Microalgues. Digestion anaérobie.	169
Figure 42 Schéma bloc de la chaîne de valorisation pour la production de syngaz. Études de cas.	171
Figure 43 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge. Production de syngaz. Microalgues. Gazéification.....	174
Figure 44 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge. Production de syngaz. Macroalgues. Gazéification	177
Figure 45 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge. Production de syngaz. Microalgues et macroalgues. Gazéification.....	180
Figure 46 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge. Production de syngaz. Microalgues et macroalgues. Reformage à sec.	185
Figure 47 Schéma bloc de la chaîne de valorisation pour la production de chaleur. Études de cas.	188
Figure 48 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge. Production de chaleur. Microalgues.....	191
Figure 49 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge. Production de chaleur. Macroalgue	194
Figure 50 Schéma bloc de la chaîne de valorisation pour la production de dihydrogène. Études de cas.....	196
Figure 51 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge. Production de H ₂ . Microalgue.	199

1 Contexte, problématique et objectifs

Les changements climatiques et l'épuisement des ressources fossiles obligent la société moderne à trouver des alternatives pour répondre aux besoins énergétiques d'aujourd'hui sans les ressources d'hier.

Pour cela, la recherche et l'industrie s'intéressent de plus en plus à la réduction des émissions de gaz à effet de serre et à la diminution de la consommation d'énergies fossiles. Dans ce contexte, la biomasse se montre une option très prometteuse pour la production d'énergie et de vecteurs énergétiques.

Deux grands exemples de la production d'énergie ou vecteurs énergétiques à partir de la biomasse sont la combustion, employée dans les centrales thermiques pour la cogénération de chaleur et électricité, et la gazéification où le gaz de synthèse est le produit principal.

Actuellement, la production de bioénergie est plutôt liée à l'utilisation de la biomasse lignocellulosique et cette production possède comme principales contraintes la disponibilité et le coût de transport de cette matière. En outre, il peut y avoir une compétition entre la culture de biomasse à visée énergétique et la production alimentaire, toutes deux nécessitant des terres arables.

La biomasse issue des algues est pour le moment principalement utilisée dans la production de produits à haute-valeur ajoutée comme les cosmétiques, les compléments alimentaires et les bio-huiles. La valorisation thermochimique des algues reste un sujet encore peu étudié.

SEGULA Technologies, dans le cadre de sa politique de recherche et d'innovation, et dans le but d'accompagner ses clients producteurs et distributeurs d'énergie dans les mutations technologiques inhérentes à la transition énergétique, s'intéresse aux énergies alternatives et étudie les procédés nécessaires à leur développement. Le groupe a ainsi lancé en 2018 un projet de recherche sur la valorisation thermochimique de la biomasse algale, dans lequel s'inscrivent les travaux de thèse ici présentés, et qui se sont effectués dans le cadre d'une collaboration entre le groupe et le Laboratoire de Thermique Énergétique et Procédés de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, grâce au soutien de la l'Agence Nationale Recherche Technologie et son dispositif CIFRE.

L'une des motivations pour étudier la conversion thermochimique des algues est liée à la manière dont elles peuvent être obtenues. Globalement, les algues étudiées lors de ces travaux proviennent de leur culture ou de leur récolte dans des régions côtières. D'une part, la culture d'algues permet de consommer du CO₂ directement, et de produire cette biomasse à des taux de croissances plus élevés que d'autres biomasses terrestres et d'éviter la compétition avec de terres agricoles. D'autre part, l'invasion d'algues représente un problème potentiel de santé humaine, car des gaz toxiques sont dégagés pendant leur décomposition. Aussi, valoriser les algues cultivées permet de produire de l'énergie avec un bilan carbone réduit et un taux de croissance important, tandis que la conversion des algues invasives est une alternative au problème de déposition d'algues sur les plages.

Cette biomasse particulière possède néanmoins des caractéristiques spécifiques qu'il appartient de bien connaître et maîtriser pour leur exploitation thermochimique. Ainsi, leur taux d'humidité, leur importante teneur en cendres, en azote et en soufre constituent des freins potentiels à leur valorisation par cette voie qui requiert donc une étape de prétraitement.

Les étapes de prétraitement et de conversion thermochimique sont les principaux objets d'étude de cette thèse. L'objectif final de ces travaux est le développement d'une méthodologie pour la création d'un outil d'optimisation mathématique permettant d'analyser et de proposer des procédés de production d'énergie ou de vecteurs énergétique à partir de la biomasse algale.

Il permettra d'étudier la faisabilité technico-économique de la conversion d'algues en énergie/vecteur énergétique compte tenu des caractéristiques de la biomasse, du critère d'optimisation, des spécifications fournies, et du produit final recherché. Cette voie de valorisation optimale consiste la détermination de l'agencement des opérations unitaires pouvant potentiellement la constituer et de leur fonctionnement.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit (l'état de l'art), des aspects concernant la biomasse algale seront présentés (types, obtention, caractéristiques etc). Les différentes briques technologiques pouvant être employées pour sa conversion par gazéification et combustion seront également présentées. Nos travaux portant sur la production d'énergie par la biomasse algale et sous une approche basée

sur l'optimisation, les travaux de la littérature traitant de ce sujet ont également été étudiés dans cette partie du travail.

Le chapitre dédié à la méthodologie, quant à lui se focalise sur le développement des modèles mathématiques utilisés pour chacune des opérations unitaires ainsi que sur les études expérimentales mises en œuvre pour alimenter ces modèles. Il contient également les principes qui ont permis d'évaluer leur coût, tant en termes d'investissement que de fonctionnement. Finalement, la méthodologie sur laquelle repose l'approche par optimisation mathématique de la chaîne globale de valorisation y est présentée.

L'application de l'outil développé à partir de la méthodologie est finalement illustrée dans le dernier chapitre sous la forme d'études de cas permettant d'évaluer les différentes voies de valorisation possibles.

Finalement, une conclusion et une proposition de poursuite des travaux sont proposées dans une dernière partie.

2 État de l'art

2.1 Biomasse Algale

Selon l'article Article L211-2 du Code de l'énergie, « la biomasse est 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 ». Dans le contexte de transition énergétique, la biomasse est une source d'énergie renouvelable une fois qu'elle peut être transformée en énergie primaire ou vecteur énergétique et elle n'est pas d'origine fossile (*Biomasse énergie*, 2020).

Dans le contexte de cette thèse, les algues sont étudiées en tant que la matière organique à partir de laquelle de l'énergie pourra être produite.

Les algues sont des organismes photosynthétiques vivant dans des milieux aquatiques. En termes de composition biochimique, les algues sont constituées majoritairement des protéines, carbohydrates et lipides. Concernant les carbohydrates, l'hémicellulose est le composant prédominant des algues tandis que la cellulose l'est dans le cas des biomasse terrestres (Vassilev, 2016; Vassilev et al., 2012).

En fonction de leur nombre de cellules, les algues sont classées comme micro-algues (unicellulaire) ou macroalgues (multicellulaire) (Suganya et al., 2016).

Pour l'obtention des algues, deux options sont possibles : la culture et la récolte d'algues sauvages. De manière générale, les micro-algues sont exclusivement obtenues par culture tandis que les macroalgues peuvent être cultivées ou récoltées. La culture des algues multicellulaires dépend de leur reproduction, sexuée ou asexuée. Dans le cas de la reproduction asexuée, la culture d'algues est considérée comme rapide et facile. Pour les algues se reproduisant en mode sexué, celles-ci doivent être cultivées en alternant entre culture en terre et en mer selon l'étape de reproduction (de Rosbo & Bernard, 2014).

Deux types de systèmes sont employés dans la culture des algues, l'un complètement fermé et l'autre ouvert aux interactions avec le milieu extérieur. Le système fermé est principalement représenté par des photobioréacteurs (PBR), tandis que le système ouvert repose principalement sur l'utilisation des bassins ouverts (ou « raceways »), localisés à l'extérieur ce qui les associe à une forte dépendance de l'ensoleillement (Molina Grima et al., 2003). Les « raceways » sont principalement constitués par un canal oval en boucle fermée d'environ 0.25 à 0.4 m de profondeur, ouvert à l'air et mélangé par une roue à aube qui fait circuler l'eau tout en empêchant la sédimentation. Le photobioréacteur, quant à lui, est un réacteur clos, tubulaire ou plat, pour lequel la source de lumière est artificielle et où il est possible de mieux contrôler le milieu de culture, mais avec des coûts plus importants et des demandes d'énergie plus élevées en comparaison avec les raceways (Slade & Bauen, 2013).

Dans le cadre de ces travaux, une espèce de chaque type d'algue sera étudiée en considérant que les micro-algues sont obtenus à partir de culture et les macroalgues par récolte (particulièrement, cas de marée vertes).

Les taux de fixation de CO₂ des microalgues peuvent aller jusqu'à 2g de CO₂ par g d'algue produite (Sayre, 2010). Les cultures de microalgues n'ont pas forcément besoin d'une source de CO₂ pur ce qui permet d'utiliser les gaz d'échappement d'un procédé industriel pour leur croissance (Um & Kim, 2009).

En comparaison aux biomasses végétales terrestres, les microalgues sont plus efficace dans la conversion d'énergie solaire lors du métabolisme cellulaire. Ceci résulte principalement, de leurs meilleurs rendements lors de la photosynthèse, de la conversion directe de leur énergie en division cellulaire et du fait qu'elles n'ont pas besoin de dépenser une très grande quantité de leur énergie pour des structure de support comme des tiges ou racines (Sayre, 2010).

Les vitesses de reproduction et de croissance sont aussi des atouts des microalgues, certaines espèces d'algues peuvent même doubler leur masse en un laps de 3h, ces taux de croissance permettent donc d'avoir des récoltes pluriannuelles (Raheem, 2015).

En outre, la biomasse algale n'a pas besoin d'eau douce ni d'être cultivée dans des terres agricoles ce qui évite la compétition avec les ressources alimentaires (Milano et al., 2016).

Dans un autre contexte, les macroalgues visées sont issue des échouages massifs et annuels sur les plages en France. Le but est de récolter et valoriser ces algues avant qu'elles ne putrifient sur les plages. Cela représente un problème sanitaire car ce processus conduit à la formation et à la libération de H₂S, très toxique (« Bretagne », 2023).

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) des algues (17,4 MJ/kg en moyenne) est du même ordre de grandeur que celui d'autres biomasses lignocellulosique (Vassilev, 2016). Le tableau 1 ci-dessous présente des valeurs de PCS pour deux types d'algues et de biomasse lignocellulosique.

Tableau 1 Valeurs de pouvoir calorifique supérieur des biomasses : *C. Vulgaris*, *U. Lactuca*, Tige de bois et déchets forestier et agricole.

Biomasse	<i>C. Vulgaris</i> (Bach et al., 2017)	<i>U. Lactuca</i> (Wu et al., 2021)	Tige de bois (Pihl et al., 2010)	Déchet forestier (Pihl et al., 2010)
PCS ^a (MJ/kg)	22.02	19.04	19.23	18.44

a Base sèche

Comme nous venons de le voir, la biomasse algale représente un certain nombre d'avantages. Néanmoins, sa valorisation thermochimique souffre de quelques inconvénients. Le principal est le taux d'humidité des algues car il impacte directement l'efficacité et la consommation énergétique lors de l'étape de conversion (Q. V. Bach et al., 2017). Leur teneur en eau a aussi un impact sur les coûts de transport et stockage. Pour les algues cultivées, la fraction de matière sèche de la biomasse varie entre 3 et 27% selon les technologies de récolte employées (Weschler et al., 2014). Elle se situe autour de 5% pour les macroalgues récoltées sur les plages.

Un autre inconvénient de l'utilisation des algues dans un contexte de valorisation thermochimique réside dans leur forte teneur en cendres (Vassilev, 2016). Ces dernières peuvent en effet conduire à la production de scories et à un encrassement important de l'équipement, lorsque qu'elles sont soumises aux températures classiquement rencontrées dans les dispositifs de valorisation thermochimique (C. Chen et al., 2020; López-González et al., 2014).

Enfin, les algues contiennent également une teneur importante en azote ce qui peut potentiellement conduire à la formation de NO_x si la transformation thermochimique se fait en présence d'agent oxydant (Gai et al., 2015).

Par la suite, certaines technologies de prétraitement et conversion des algues seront présentées.

2.2 Conversion de biomasse

Les deux principales voies de conversion de la biomasse en combustibles sont les voies biochimique et thermochimique (Basu, 2010).

Dans le cas de la voie biochimique, la conversion de la biomasse est réalisée par des bactéries et enzymes. Cette voie possède comme procédés principaux la digestion, la fermentation et l'hydrolyse acide ou enzymatique (Basu, 2010).

En ce qui concerne la voie thermochimique, la conversion est résultat du réchauffement de la biomasse en présence d'un gaz vecteur qui peut contenir de l'oxygène, de l'air, de la vapeur d'eau ou un gaz inerte. La combustion directe, la pyrolyse, la gazéification et la liquéfaction sont les principaux procédés de cette voie (Basu, 2010).

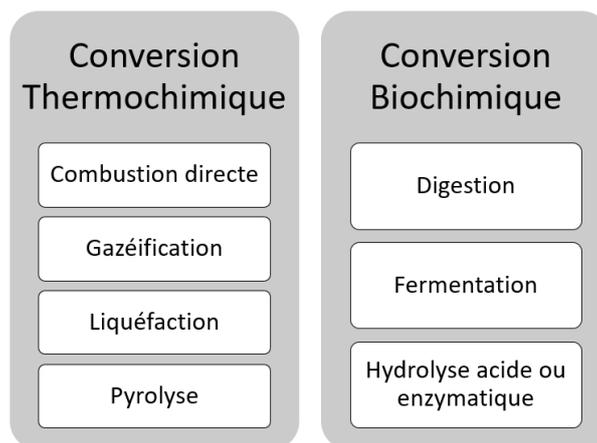


Figure 1 Voies de conversion de biomasse et leurs principaux procédés.

En termes de technologies de conversion, cette thèse étudie les dispositifs de combustion directe, de gazéification et de digestion anaérobie comme briques unitaires du processus global de valorisation de la biomasse algale.

2.2.1 Gazéification

Le procédé de gazéification consiste en la conversion de la matière organique solide en un vecteur énergétique gazeux. Il s'agit d'un processus que se réalise à haute température (entre 600-et 1800°C) et en présence d'un agent gazéifiant comme de l'air, de l'oxygène, de la vapeur ou un mélange entre eux. Cet agent de gazéification

est apporté de manière à garder un défaut en oxygène par rapport à la combustion stœchiométrique (30-50% de la demande stœchiométrique) (Deydier, 2012).

En termes de produits, le mélange gazeux issu de la gazéification peut contenir plusieurs constituants dont les majoritaires sont le dihydrogène(H_2), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO_2), la vapeur d'eau (H_2O), le méthane (CH_4) et les goudrons (mélange complexe d'hydrocarbures principalement aromatiques et condensables). La distribution de ces produits dépend fortement de facteurs comme la composition de la biomasse, l'agent gazéifiant utilisé et des conditions de gazéification (Basu, 2010). Des contaminants gazeux comme l'ammoniac (NH_3), le cyanure d'hydrogène (HCN), le monoxyde d'azote (NO) et le sulfure d'hydrogène(H_2S) peuvent être présents dans le gaz produit lorsque la biomasse contient de l'azote et/ou du soufre (Gambarotta et al., 2018).

Quatre étapes peuvent décrire le procédé de gazéification(Raheem, 2015) :

- Séchage ;
- Pyrolyse ;
- Combustion ;
- Réduction.

L'étape de séchage correspond à la perte d'humidité du combustible solide grâce à la présence de zones chaudes dans le gazéifieur qui permettent d'apporter l'énergie requise par la vaporisation de l'eau d'humidité.(Yu & Smith, 2018).

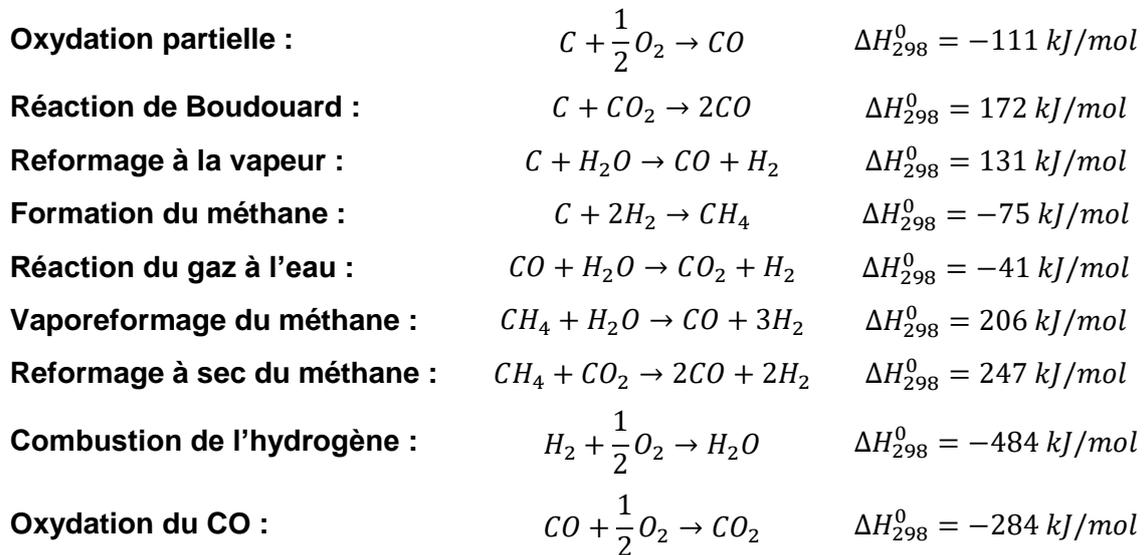
Lors de l'étape de pyrolyse, les constituants de ce combustible solide sont dégradés thermiquement en produisant des composés volatils en phase gaz et une phase solide appauvrie en oxygène et riche en carbone(char). Au niveau de température, cette étape a lieu entre $250^{\circ}C$ et $450^{\circ}C$ (Yu & Smith, 2018).

Par la suite, des réactions d'oxydation ont lieu entre les produits de la pyrolyse et les agents oxydants présents à l'intérieur du gazéifieur. Ces réactions exothermiques sont à l'origine de la libération d'énergie nécessaire aux étapes de de séchage et de pyrolyse. En contrepartie, plus de vapeur d'eau et de CO_2 sont formés ce qui réduit la qualité du gaz produit.

Finalement, l'étape de réduction englobe les réactions entre le char et les gaz formés au cours de toutes les étapes (Molino et al., 2016). Comme il s'agit principalement de phénomènes hétérogènes se déroulant à la surface du char, ces

réactions de réduction sont plus lentes que les processus homogènes, et imposent donc la cinétique du processus global (Sharma, 2008).

La plus grande partie des réactions chimiques impliquées dans le processus de gazeification peut être synthétisée comme suit :



Une étude a analysé la gazéification de *Chlorella vulgaris* avec de l'air comme agent gazéifiant. En jouant sur certains paramètres opératoires du processus de gazéification (Température, débit d'alimentation de biomasse, rapport stœchiométrique et vitesse de chauffe), un rendement de 41.75% d'H₂ a été atteint. Il a permis de remarquer le potentiel de la production de syngaz à partir de cette microalgue (Raheem et al., 2015).

À partir d'investigations sur la gazéification de mangrove, de balle de riz, de feuille de palmier et de *Nannochloropsis oculata*, il a été observé que la *N. oculata* a présenté le ratio H₂/CO le plus élevé dans le gaz produit et la meilleure efficacité « froide » (CGE, sigle en anglais) en utilisant O₂ comme agent de gazéification (Adnan et al., 2017).

$$CGE = \frac{m_{GP} \cdot PCI_{GP}}{m_{BM} \cdot PCI_{BM}}$$

Parallèlement, l'étude de la gazéification de macroalgues s'est principalement focalisée autour de la gazéification hydrothermale et la gazéification en eau supercritique (Mishra et al., 2023). En synthèse, la gazéification hydrothermale est

réalisée par le réchauffement sous pression de la biomasse (dont l'humidité est supérieure à 80%) à l'aide ou non d'un catalyseur et pour produire de l' H_2 ou le CH_4 (Kruse et al., 2010).

2.2.2 Combustion directe

La combustion est un procédé où un combustible est brûlé afin de générer de l'énergie thermique pouvant-elle même être partiellement convertie en l'électricité dans une deuxième étape. Contrairement à la gazéification qui se fait en défaut d'oxygène, la combustion a lieu avec un excès d'oxygène en utilisant l'air comme agent d'oxydation (Raheem, 2015). Le gaz produit dans la combustion est composé principalement de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau, résultat de l'oxydation complète des molécules organiques présentes dans le combustible. Dans la gaz de combustion, l'azote et le soufre vont se retrouver sous la forme de NO_x et SO_x compte tenu de l'atmosphère oxydante régnant dans le dispositif de combustion (Basu, 2010).

Parmi ces combustibles, la biomasse se présente comme une option de plus en plus utilisée pour remplacer ou compléter la combustion de ressources fossiles dans le but de réduire les émissions de gaz d'effet de serre. N'importe quel type de biomasse peut être brûlé dans un dispositif de combustion. Il reste néanmoins souhaitable que l'humidité de cette biomasse ne dépasse pas 50% ou qu'une étape de pré-séchage soit réalisée (McKendry, 2002).

Des étapes similaires à celles de la gazéification ont aussi lieu lors de la combustion de la biomasse. Après une étape de séchage initial, les produits volatiles sont formés (dévolatilisation) et, ensuite, ces composés et le char sont oxydés en formant les produits de la combustion et les cendres (Hupa et al., 2017).

Durant la dévolatilisation, les trois biopolymères qui constituent la biomasse se décomposent à différentes températures : hémicellulose ($200^{\circ}C - 300^{\circ}C$) ; cellulose ($300^{\circ}C - 400^{\circ}C$) ; Lignine ($300^{\circ}C - 500^{\circ}C$) (Caillat et al., 2010).

La réactivité des microalgues (*Nannochloropsis gaditana*, *Scenedesmus almeriensis* et *Chlorella vulgaris*) lors de la combustion s'est démontrée supérieure à celles d'autres biomasses lignocellulosiques pour des quantités similaires de chaleur produite. Cela indique que la combustion de microalgues a lieu à des températures opératoires inférieures ce qui implique la diminution des coûts de mise en place. Par

contre, il faut bien prendre en compte la fraction de cendres de cette biomasse qui peut imposer une étape de prétraitement (López-González et al., 2014).

Dans le cas des macroalgues, la même problématique de cendres est identifiée. Lors d'une étude de la cinétique, l'énergie d'activation de la combustion de l'*Ulva Lactuca* a été comparée avec celle du biochar produit à partir cette algue. Comme résultat, ce biochar a présenté une énergie d'activation moins importante que la macroalgue brute (Tableau 2), ainsi ce biochar serait plus adapté à la combustion grâce à son énergie d'activation de combustion inférieure (Koçer & Özçimen, 2021).

Tableau 2 Energies d'activation de la combustion de l'Ulva Lactuca et son biochar (Koçer & Özçimen, 2021).

<i>Ulva Lactuca</i>	Biomasse brute	Biochar
Énergie d'activation (J/mol)	254.56-261.04	140.8-146.6

La co-combustion est aussi une option pour l'utilisation des algues dans la combustion directe car la fraction élevée de matières volatiles peut aider dans l'allumage du combustible et dans la stabilité de la flamme (Vassilev, 2016).

2.2.3 Digestion anaérobie

De façon très distincte par rapport à la gazéification et à la combustion, la digestion anaérobie, ou méthanisation, est un procédé qui intègre la voie biochimique de conversion de la biomasse. La digestion consiste en la dégradation biochimique des macromolécules de la matière organique par des micro-organismes (Escudie & Cresson, 2017). Cette transformation se fait en absence d'oxygène (Basu, 2010). Les principaux produits de ce processus sont le biogaz et le digestat.

Le biogaz est composé globalement par du CO₂, du CH₄, des traces de N₂, NH₃, H₂S et des composés volatils (Park et al., 2022). Ce gaz peut être utilisé comme source d'énergie thermique pour la production de chaleur et/ou électricité (Kythreotou et al., 2014).

En parallèle, un co-produit appelé digestat est aussi formé en phase aqueuse. Il contient de la matière organique digérée, des micro-organismes et des acides formés lors de la digestion (Chowdhury, 2021; Escudie & Cresson, 2017). Après post-traitement de ce digestat, ce co-produit peut être valorisé comme biofertilisant (Chowdhury, 2021).

Durant ces dernières années, la méthanisation a été beaucoup étudiée compte tenu de son potentiel de production de méthane et donc de substitution partielle (26-37%) du gaz naturel par le biométhane en réduisant de 10% à 13% les émissions de gaz d'effet de serre (Avila-Lopez et al., 2022). La possibilité de valoriser des déchets organiques divers (Boues, déchets ménagers, déchets d'élevage, eaux usées etc) est aussi l'un des atouts de la méthanisation (Hreiz et al., 2017).

En termes de processus, la digestion anaérobie englobe quatre étapes principales (Figure 2), chacune réalisée par un groupe microbien différent (Cabezas et al., 2015; Escudie & Cresson, 2017) :

- Hydrolyse : fragmentation des macromolécules (carbohydrates, protéines et lipides) en monomères ;
- Acidogénèse : production d'acides gras volatils à partir de monomères formés lors de l'hydrolyse, H₂S et CO₂ sont aussi coproduits durant cette étape;
- Acétogénèse : conversion des produits de l'acidogénèse en acétate, dioxyde de carbone et hydrogène ;
- Méthanogénèse : transformation des produits de l'acétogénèse pour former le méthane.

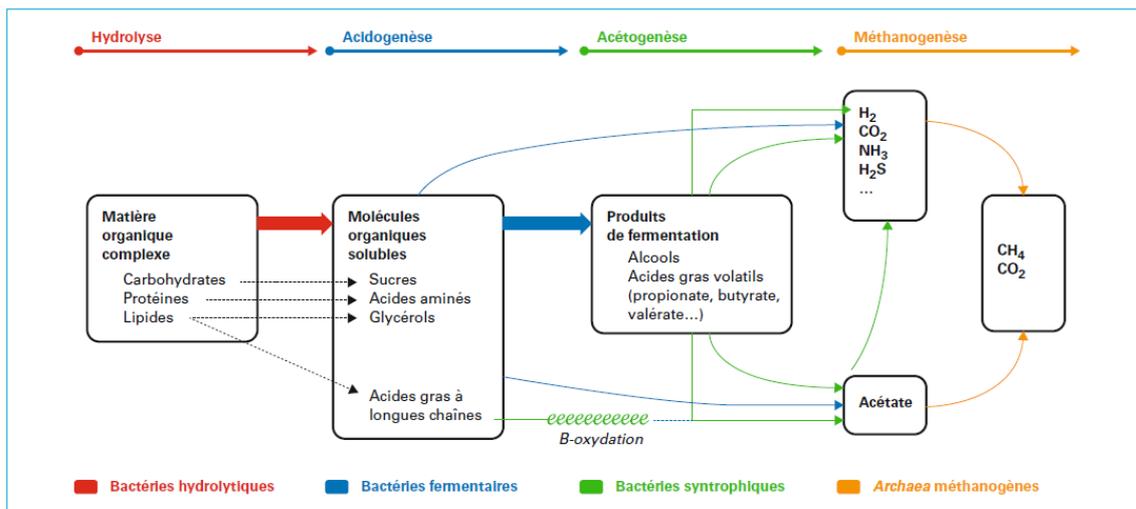


Figure 2 Etapes de la digestion anaérobie, produits et groupes de microbiens impliqués (traduit par Escudie & Cresson, 2017), original : Cabezas et al., 2015.

Il existe deux modes principaux de fonctionnement de réacteur de méthanation quant à leur température : le mode mésophile (~37°C) et le mode thermophile (~55°C) (Hreiz et al., 2017). Le digesteur est, en général, un réacteur à cuve agitée (Rönsch et al., 2016) et qui peut aussi opérer en discontinu ou continu selon son mode de chargement et déchargement. On trouve également des modes de fonctionnement en

voie humide ou sèche selon la teneur en humidité du milieu réactionnel (Escudie & Cresson, 2017).

La méthanisation des algues présente un grand potentiel dans la production de méthane. Dans le cas des espèces *Chlorella* et *Scenedesmus*, cette production reste de l'ordre de 0.17 à 0.32 L de CH₄/ g de matière volatile (MV) (Ganesh Saratale et al., 2018). On peut également citer la production de méthane par digestion anaérobie des macroalgues (*Ulva sp.*) qui se situe autour de 0.19 à 0.27 L/g MV ou 0.22 à 0.33L/g MV selon le temps de séjour (Bruhn et al., 2011).

Globalement, ces valeurs sont inférieures aux rendements d'autres biomasses utilisées pour la méthanisation, mais si le taux de croissance par surface est pris en compte, le potentiel de la production de méthane (m³/ha) est plus important pour les algues (Bruhn et al., 2011).

2.3 Conversion du biogaz et du syngaz

Le syngaz et le biogaz peuvent être utilisés directement dans la génération d'énergie thermique, par combustion et compte tenu de leur pouvoir calorifique (Kobayashi, 2021; Kythreotou et al., 2014). Néanmoins, ils peuvent également être purifiés et convertis en d'autres gaz, plus facilement transportables et/ou utilisables (voir Figure 3 ci-dessous) :

Dans ce contexte, et dans le périmètre de nos travaux, nous nous intéresserons plus précisément aux étapes de post-traitement suivantes :

- Le reformage à sec du biogaz pour la production du syngaz ;
- La méthanation catalytique du syngaz ;
- La conversion dite « du gaz à l'eau ».

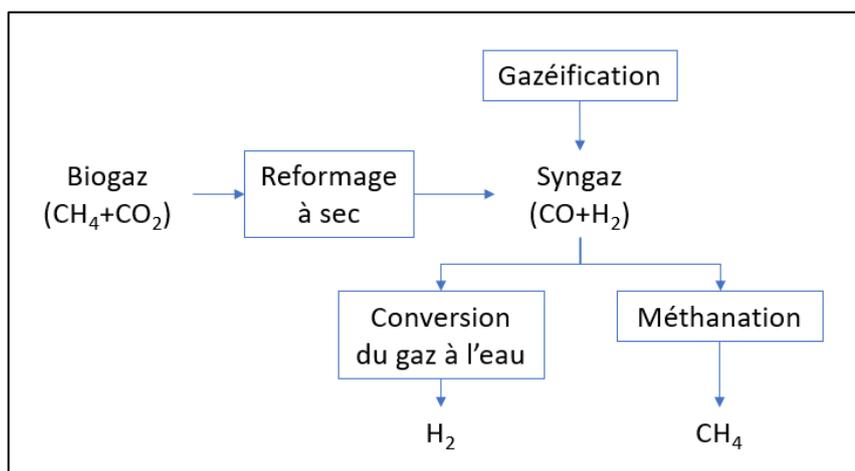


Figure 3 Schéma de conversion du biogaz en syngaz et du syngaz en H_2 et CH_4 .

Ces deux dernières opérations se réalisant dans un réacteur catalytique et pouvant favoriser la production de méthane dans le premier cas, et d'hydrogène dans le second (Giuliano et al., 2020; Kopyscinski, 2010).

Une autre voie possible pour la conversion du syngaz est la synthèse de Fischer-Tropsch à partir de laquelle le syngaz peut être converti en hydrocarbures liquides (du méthane au paraffines) (Y.-N. Wang et al., 2001). Cette voie ne sera pas prise en compte dans ces travaux.

2.3.1 Reformage à sec

Le reformage à sec consiste en une étape permettant de convertir le biogaz issu de la méthanisation (principalement constitué de CH₄ et CO₂) en syngaz (principalement constitué de CO et H₂) (Aramouni et al., 2018). L'aspect le plus intéressant de cette transformation est le fait de produire le gaz de synthèse à partir de deux gaz à effet de serre (CO₂ et CH₄) (Oyama et al., 2012).

À posteriori, ce syngaz peut être utilisé pour la production d'hydrogène à par le biais de la réaction dite « du gaz à l'eau » (Cruz et al., 2018).

Lors du reformage à sec, le méthane réagit avec le CO₂ pour former du CO et de l'H₂ (réaction ci-dessous) (Park et al., 2022) :



A cause de la formation de H₂, la réaction inverse du *Water Gas Shift* a aussi lieu en parallèle :



De plus, le carbone solide peut se former en raison des réactions de décomposition du CH₄ et de l'équilibre de Boudouard. Ces réactions sont indésirables car la déposition de carbone sur le catalyseur entraîne sa désactivation et, par conséquent, le processus devient plus instable et difficile à industrialiser.



Pour éviter la formation de ce solide, pouvant colmater et endommager le réacteur catalytique, il est possible de jouer sur les conditions de reformage comme le ratio CO₂/CH₄, la température, l'ajout d'un oxydant et, principalement, le choix du catalyseur. Dans ce sens, il faut préciser que le reformage à sec peut être réalisé par des catalyseurs à base de métaux nobles (Rh, Ru, Pd, Pt et Ir), très sélectifs mais coûteux ou non-nobles (Ni et Co) moins sélectifs mais moins chers. (Jang et al., 2019).

2.3.2 Méthanation

L'une des voies d'exploitation des gaz produits lors de la gazéification de biomasse est la méthanation (connue également sous le nom de réaction de Sabatier), notamment, la méthanation catalytique. Plusieurs métaux comme Ru, Rh, Pt, Fe et Co

peuvent catalyser cette réaction même si c'est actuellement le Nickel le plus utilisé compte tenu de sa bonne sélectivité, activité et de son prix moins élevé (Kopyscinski, 2010). Contrairement à la méthanisation, la méthanation s'opère à des températures de fonctionnement assez élevées (entre 250°C et 370°C). Compte tenu de la forte exothermicité de cette réaction, le réacteur catalytique doit-être refroidi. Elle peut donc se réaliser dans des réacteurs de types « échangeur tube-calandre » où les tubes sont le siège de la réaction catalytique tandis qu'un fluide caloporteur, circulant dans la calandre, permet d'assurer l'évacuation de la puissance thermique générée par la réaction (Rönsch et al., 2016).

Grâce à la méthanation, le syngaz est enrichi en méthane dans le but de produire un substituant au gaz naturel, le méthane de synthèse. L'intérêt principal de ce produit est son injection dans le réseau de distribution de gaz pour le chauffage domestique (Parlikkad et al., 2013).

En termes de réaction, il est possible d'en lister 11 (Tableau 3) entre les composés impliqués dans ce processus : CH₄; CO₂; CO ; H₂; H₂O ; C(s) (Xu & Froment, 1989).

Tableau 3 Réactions possibles entre les composés impliqués dans la méthanation catalytique (Xu & Froment, 1989).

I	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	$\Delta H_{298}^0 = -206 \text{ kJ/mol}$
II	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$\Delta H_{298}^0 = -42 \text{ kJ/mol}$
III	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	$\Delta H_{298}^0 = 165 \text{ kJ/mol}$
IV	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	$\Delta H_{298}^0 = 247 \text{ kJ/mol}$
V	$CH_4 + 3CO_2 \leftrightarrow 4CO + 2H_2O$	$\Delta H_{298}^0 = 330 \text{ kJ/mol}$
VI	$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$	$\Delta H_{298}^0 = 75 \text{ kJ/mol}$
VII	$2CO \leftrightarrow C + CO_2$	$\Delta H_{298}^0 = -172 \text{ kJ/mol}$
VIII	$CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O$	$\Delta H_{298}^0 = -131 \text{ kJ/mol}$
IX	$CO_2 + 2H_2 \leftrightarrow C + 2H_2O$	$\Delta H_{298}^0 = -90 \text{ kJ/mol}$
X	$CH_4 + 2CO \leftrightarrow 3C + 2H_2O$	$\Delta H_{298}^0 = -187 \text{ kJ/mol}$
XI	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2C + 2H_2O$	$\Delta H_{298}^0 = -15 \text{ kJ/mol}$

Néanmoins, l'analyse thermodynamique de ces réactions permet de montrer que certaines d'entre elles sont prédominantes. Ainsi, il est usuel de considérer que les réactions de méthanation du CO, de méthanation du CO₂ et du gaz à l'eau (I, II et III) gouvernent le fonctionnement du réacteur catalytique (Xu & Froment, 1989). Par ailleurs, il est important de noter que d'un point de vue cinétique, la méthanation du CO₂ n'a lieu que si CO est présent dans le gaz (Kopyscinski, 2010).

2.3.3 Conversion du gaz à l'eau

L'existence de monoxyde de carbone et de vapeur d'eau dans le syngaz permet à la réaction de gaz à l'eau de se dérouler. Néanmoins, des valeurs basses de la température entravent le déclenchement de la réaction ce qui requiert l'utilisation d'un catalyseur pour diminuer son énergie d'activation (W.-H. Chen & Chen, 2020). La réaction du gaz à l'eau est présentée ci-dessous.



En promouvant cette réaction, le produit final est un gaz de synthèse plus riche en H₂ et CO₂. Pour la purification de l'H₂, le CO₂ dans ce gaz résultant peut être séparé à travers des technologies d'adsorption par inversion de pression (PSA, sigle en anglais), distillation cryogénique ou séparation membranaire (Mendes et al., 2010).

Actuellement, le procédé industriel le plus commun pour le WGS se fait en deux étapes avec des températures et catalyseurs différents en raison de la cinétique de réaction et de sa nature équilibrée (au sens thermodynamique) (W.-H. Chen & Chen, 2020; Gao et al., 2019). Dans le sens direct, la conversion du gaz à l'eau est une réaction exothermique, ainsi la formation des produits est favorisée à basses températures. En contrepartie, la vitesse de réaction augmente avec l'augmentation de la température

- Lors de la première étape, le réacteur est opéré à des températures comprises entre 350°C et 450°C et le catalyseur utilisé est à base de Fe-Cr ou Ni ;
- Les conditions de température sont plus douces (200°C à 250°C) dans le deuxième étage catalytique à base de Cu.

Ce procédé en deux étapes permet d'atteindre des conversions de CO très élevées ce qui permet de réduire la fraction de ce gaz à moins de 0,5% (Mendes et al., 2010).

2.4 Prétraitement – Briques technologiques

L'étape de prétraitement vise à l'amélioration de la performance de la valorisation thermochimique des algues par la diminution des inconvénients de cette biomasse identifiés lors du paragraphe 2.1.

Dans le cadre de cette thèse, les opérations unitaires de prétraitement de biomasse algale considérés sont :

- Le lavage à l'eau ;
- Le lavage à l'acide ;
- La torréfaction sèche ;
- La torréfaction humide ;
- Le séchage ;
- La filtration.

Ces différentes technologies ayant pour objectif de :

- Réduire l'humidité de la biomasse ;
- Enlever une fraction des cendres contenues dans la matière sèche ;
- Densifier énergétiquement la matière organique.

La division de ces opérations unitaires par objectif est récapitulée dans la figure ci-dessous, chacune de ces technologies seront mieux détaillées dans les sous-sections qui suivent. :

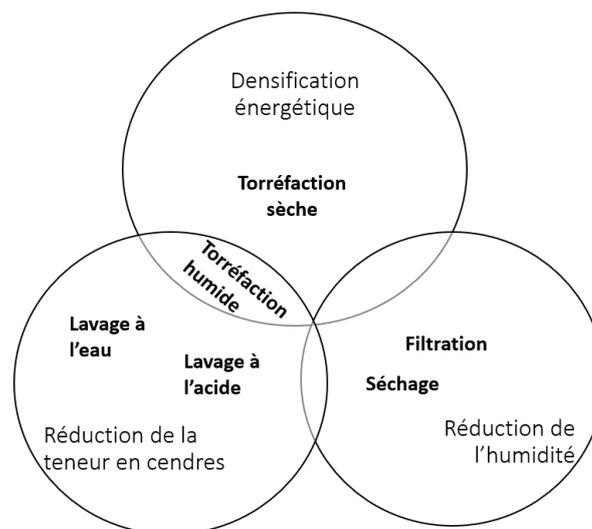


Figure 4 Division des opérations unitaire de prétraitement selon leurs objectifs principal.

Dans la littérature, il est aussi possible de trouver des procédés utilisant plusieurs de ces opérations unitaires pour la récolte et la préparation d'algues (Weschler et al., 2014) ainsi que dans le cas de leur préparation pour la production de biodiésel (Galanopoulos et al., 2019). Le premier exemple s'appuie sur une étude systématique basée sur l'évaluation de toutes les combinaisons possibles de ces opérations unitaires, tandis que la deuxième utilise une méthode d'optimisation topologique (s'appuyant sur une superstructure incluant l'ensemble des opérations unitaires et des connexions matières entre elles) pour déterminer un procédé optimal, au sens d'une fonction objectif mathématique.

C'est ce type d'approche qui sera mis en œuvre dans le cadre de nos travaux. On propose de détailler le fonctionnement de chacune de ces opérations dans le cadre des paragraphes suivants.

2.4.1 Lavages à l'eau et à l'acide

Les opérations de lavage permettent de réduire la fraction de cendres dans la biomasse à partir de la solubilisation de certains de leurs composés dans une solution aqueuse (López-González et al., 2014).

Le type de lavage est donné par le type de solution aqueuse employée : l'eau désionisée (lavage à l'eau) ou une solution d'acide dilué (lavage à l'acide) (C. Chen et al., 2020).

L'efficacité d'extraction des cendres dépend principalement de la température à laquelle s'effectue l'opération de lavage, du rapport massique de solution aqueuse à la masse de solide, du temps de lavage et des caractéristiques de la biomasse (D. Chen et al., 2019; Deng et al., 2013). De plus, dans le cas du lavage acide, la nature de l'acide utilisé (en général, l'HCl ou l'H₂SO₄) ainsi que sa concentration vont aussi influencer l'extraction des cendres (J. Wang et al., 2018).

Il est nécessaire de préciser que, les opérations de prétraitement par de lavage, conduisent à une perte de matière organique dans la solution de lavage compte-tenu de la présence de composés solubles dans la biomasse (acides organiques et sucres principalement) (Singhal et al., 2021a).

En ce qui concerne les éléments chimiques, on peut noter que les lavages conduisent plus particulièrement à la solubilisation du potassium, du sodium et du

magnésium. En particulier, le lavage acide permet, en plus l'extraction du calcium, et une élimination accrue de ces éléments en comparaison au lavage à l'eau (D. Chen et al., 2019 ; Ross et al., 2009).

2.4.2 Filtration

La filtration est une opération permettant d'abaisser significativement la teneur en eau des microalgues. Grâce à cette technique, il est possible d'atteindre des teneurs en matière sèche de 18% à 27% suivant la technologie de filtration employée. Elle est en général , précédée d'une étape initiale de concentration des algues en milieu de culture (récolte primaire) comme, par exemple, la sédimentation avec flocculant (Weschler et al., 2014).

La filtration consiste à forcer le passage de la solution algale dans une membrane (filtre) en appliquant une pression en amont du média filtrant. Le solide reste dans le filtre et la phase aqueuse traverse la membrane (Barros et al., 2015). Celle-ci doit donc être adaptée à la taille des algues et à leur potentielle agglomération (Zhou et al., 2013). La centrifugation peut également être mise en œuvre. Elle requiert néanmoins beaucoup plus d'énergie (Weschler et al., 2014), et c'est pour cette raison qu'elle ne sera pas étudiée dans le cadre de nos travaux.

2.4.3 Torréfaction humide

La torréfaction humide est un traitement de biomasse également appelé prétraitement hydrothermal (HTP). Il se déroule à des températures comprises entre 180 et 260°C et sous pression (pression de saturation pour la température opératoire) de telle sorte que le milieu réactionnel (principalement aqueux) reste à l'état liquide et en limitant la consommation énergétique lié à sa vaporisation (Q. V. Bach & Skreiberg, 2016a; He et al., 2018).

Cette technologie est principalement étudiées comme alternative pour le prétraitement de biomasses très humides (Q. V. Bach et al., 2017) avec comme principal objectif et en visant la production d'hydrochar (combustible solide à forte teneur en carbone) pour des applications énergétiques (Q. V. Bach et al., 2014). Cette opération s'accompagne de la génération d'un gaz composé majoritairement de CO₂ (90-95%) et d'une solution aqueuse contenant des produits solubles comme des glucides, des furanes, du furfural et des composés phénoliques (Q. V. Bach &

Skreiberg, 2016b). Globalement, les rendements énergétiques et massique de la torréfaction humide dépendent de la biomasse utilisée, mais aussi de conditions opératoires (température et temps de réaction) (He et al., 2018).

Les principaux effets de la torréfaction humide sur la biomasse sont l'augmentation de son pouvoir calorifique, l'amélioration de sa broyabilité, de sa pelletabilité et de son hydrophobicité (He et al., 2018).

Par ailleurs, la torréfaction humide permet de réduire considérablement la fraction de cendres dans la biomasse par la solubilisation de ces éléments en phase aqueuse (Q.-V. Bach et al., 2015). La matière organique (comme les carbohydrates) est aussi plus sévèrement hydrolysée compte tenu de la valeur de la température régnante.

Une diminution de la rétention d'azote dans la biomasse a aussi été observée avec l'augmentation de la sévérité du traitement (température et temps de réaction) de la torréfaction humide de la *Nannochloropsis oculata*. Cette réduction peut être expliquée par l'hydrolyse des protéines et acides nucléiques. La quantité d'azote restant dans l'hydrochar vient possiblement des peptides hydrophobiques, d'acides aminés ou des produits de la réaction de Maillard. Finalement, cela représente un avantage pour les procédés en aval (Du et al., 2012).

2.4.4 Torréfaction sèche

La torréfaction sèche ou pyrolyse à basse température est un traitement thermique où les caractéristiques du combustible solide sont améliorées. Lors de cette opération, le combustible solide est soumis à des températures comprises entre 200 et 300°C en atmosphère inerte. L'opération conduit à la production de trois fractions :

- Un solide (appelé biochar ou torréfiât) et contenant la plus grande partie de la masse initiale de la biomasse à prétraiter
- Des gaz incondensables (composés très majoritairement, de CO₂, CO)
- Une fraction liquide, appelée goudrons, et principalement composée d'eau et de molécules organiques légères.

Les pourcentages moyens de chacune de ces fractions sont reportés ci-dessous (Casajus, 2010).

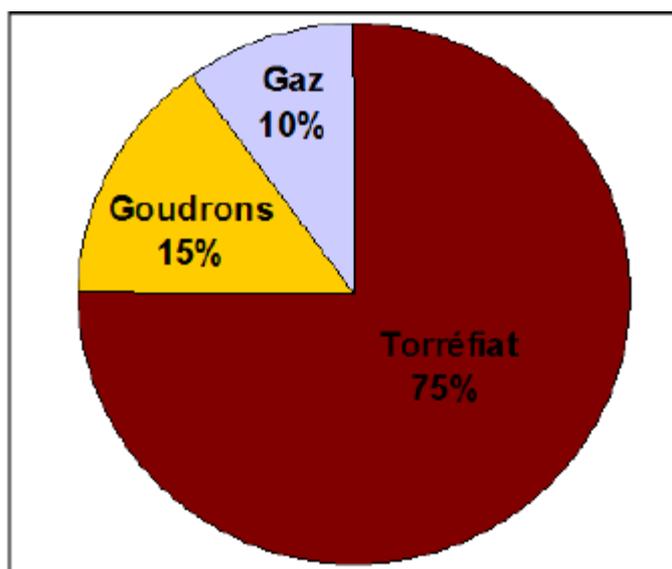


Figure 5 Répartition moyenne des produits lors de la torréfaction d'une biomasse sèche (Casajus, 2010).

Parmi les trois familles de macropolymères constitutifs de la biomasse, la plus touchée par la torréfaction est l'hémicellulose (D. Chen et al., 2018). Il est donc possible de représenter le processus de torréfaction à partir des schémas réactionnels de dégradation thermique de ce composé (Casajus, 2010). Trois de ces schémas réactionnels sont présentés ci-dessous :

*Schéma mono-
réactionnel*



*Schéma réactionnel de
Koufopoulos*

*(Koufopoulos et al.,
1989)*



*Schéma réactionnel de
Di-Blasi et Lanzetta (Di
Blasi & Lanzetta, 1997)*



De façon similaire au cas de la torréfaction humide, la torréfaction sèche permet aussi l'augmentation du pouvoir calorifique de la biomasse, la diminution de son humidité et l'amélioration de sa broyabilité et de sa hydrophobicité (K.-T. Wu et al., 2012). Par contre, sa pelletabilité est diminuée compte tenu de la dégradation de l'hémicellulose et d'une partie de la lignine, assurant la cohésion mécanique des

pellets (Q. V. Bach & Skreiberg, 2016b). En outre, la torréfaction sèche concentre la biomasse en cendres puisqu'elles sont conservées dans la biomasse tandis qu'une partie de la matière organique est perdue (Q.-V. Bach et al., 2013).

Finalement, l'utilisation de la torréfaction sèche pour le prétraitement de la biomasse requiert encore que quelques défis technologiques et économiques soient surmontés (Bach & Skreiberg, 2016).

2.4.5 Séchage thermique.

Le procédé de séchage thermique consiste en l'élimination de l'humidité de la biomasse par évaporation (Weschler et al., 2014).

Dans le contexte de cette thèse, le séchage thermique est une opération de prétraitement discriminante compte tenu de la biomasse d'étude et la voie de conversion choisie. Malgré son coût, énergétiquement important, l'emploi d'une technologie de séchage lors du prétraitement de la biomasse va permettre d'atteindre des niveaux acceptables d'humidité pour la gazéification ou la combustion.

A priori, pour la combustion directe, l'humidité de la biomasse doit être inférieure à 50% (Kosowska-Golachowska et al., 2017). Néanmoins, des taux d'humidités plus bas permettent d'avoir des températures de combustion de la biomasse plus élevées dans les flammes, et donc, un meilleur gradient de température qui à son tour autorise une combustion complète du combustible. Cela réduit également la durée du processus et donc le temps de séjour dans la chambre de combustion (Miranda et al., 2015).

Pour la conversion par gazéification, l'humidité de la biomasse a un impact direct sur l'efficacité énergétique du système ainsi que sur le pouvoir calorifique du gaz produit. Ainsi, il est préférable que l'humidité de la biomasse reste autour de 10-20% (Basu, 2010; Raheem, 2015).

2.5 Évaluation économique des briques technologiques

Dans le contexte de ces travaux de thèse, l'étude économique se restreint aux dépenses d'investissement (CAPEX sigle en anglais) et d'exploitation (OPEX sigle en

anglais) dans le but de réaliser une première évaluation sur les coûts des productions d'un produit désiré par la conversion des algues.

Généralement, les coûts opératoires viennent de trois catégories : coût variables, coût de la main-d'œuvre, coûts fixes. Les coûts variables sont les dépenses proportionnelles à la production et ils se résument en coût de matière première et coût des utilités (l'eau, la vapeur, l'électricité etc). Les coûts de main-d'œuvre concernent le personnel opérationnel pour la maintenance, l'administration, le marketing, l'opération, la surveillance etc. Et enfin, les coûts fixes sont liés aux coûts d'investissement et ils sont dû à la maintenance (inspection, arrêts de production, réparation etc), les taxes et les assurances et les charges indirectes de l'usine et du siège social (Chauvel, 2003).

Dans la littérature, il est possible de trouver des corrélations basées sur des données réelles pour l'estimation du CAPEX et/ou de l'OPEX de certaines briques technologiques considérées dans cette thèse. Les opérations unitaires concernées sont indiquées dans le tableau ci-dessous avec leurs références respectives.

Tableau 4 Liste des opérations unitaires dont des corrélations pour le CAPEX et l'OPEX trouvées dans la littérature.

Opération unitaire	CAPEX	OPEX	Référence
Torréfaction sèche	Oui	Oui	(Lokmit et al., 2023)
Digestion anaérobie	Oui	Oui	(Tsilemou & Panagiotakopoulos, 2006)
Gazéification	Oui	Oui	(Bibber et al., 2007; Larson et al., 2009; Swanson et al., 2010)
Réacteur tubulaire à lit fixe	Oui	Oui	(Uebbing et al., 2020)

Pour les autres technologies, des méthodes d'estimation peuvent être appliquées pour calculer les coûts d'investissement. Dans ce sens, plusieurs choix se présente, comme exemple, des méthodes factorielles (H.J. Lang, N.G. Bach, W.E. Hand, méthode pré-estime etc) et de méthodes exponentielles (R.D. Hill, F.C. Zevnik et R.L. Buchanan, G.T. Wilson etc) (Chauvel, 2003).

L'application numérique pour ces méthodes requiert des informations sur les technologies comme le type d'équipement, la capacité, les matériaux, les conditions

opératoires et la surface. En raison de l'incomplétude de données, un jeu d'hypothèse devra être posé pour réaliser ces estimations.

2.6 Optimisation des procédés de conversion d'algues

L'optimisation de procédés est un axe clé dans ces travaux de thèse, mais aussi dans le contexte général de production d'énergie à travers de la biomasse algale car les coûts de production sont un désavantage majeur des bioraffineries d'algues. Ainsi, plusieurs études ont été menées visant la minimisation de ces coûts de production afin de rendre ces bioraffineries économiquement viables (Galanopoulos et al., 2019; Gebreslassie et al., 2013; Rizwan et al., 2015). Il est à noter que ces études se focalisent surtout sur la production de biodiesel à partir des algues.

Au vu de la variété de technologies applicables pour ces bioraffineries, un large nombre de procédés peuvent être conçus à partir de la combinaison de ces opérations unitaires. Pour cela, l'optimisation structurelle s'avère une approche adaptée pour la réalisation d'études techno-économiques autour de ce sujet (Uebbing et al., 2020).

Les phases indispensables pour cette approche dans l'ingénierie de systèmes sont identifiées dans la littérature. Elles sont : Le recensement des briques technologiques ; Leur modélisation ; La délimitation de la superstructure (combien d'étapes et de procédés possibles par étape) (Galanopoulos et al., 2019; Rizwan et al., 2015).

2.7 Bilan de l'état de l'art

L'exploitation de la biomasse algale pour la production d'énergie ou de vecteurs énergétiques se montre prometteuse et attractive, principalement, grâce à :

- La possibilité de cultiver les algues avec le CO₂ issu d'un procédé industriel ;
- La disponibilité de macroalgues après des marées vertes (considérées comme des déchets) ;
- La non compétition avec des ressources agricoles (terres et eau douce) ;

- Le pouvoir calorifique des algues qui est comparable à ceux d'autres biomasses valorisables par combustion ou gazéification ;
- Le taux de croissances des algues et leur taux de fixation de CO₂.

Dans le cadre de nos travaux, un premier focus a été réalisé sur les procédés de conversion thermochimique par combustion directe et gazéification. Pourtant, d'autres technologies de conversion peuvent être considérées et ont été ajoutées dans le cadre de cette thèse. Ainsi, les vecteurs énergétiques envisagés comme résultants potentiels ont été élargis pour englober non seulement la production de syngaz ou de chaleur, mais aussi la conversion de syngaz pour la production de CH₄ ou H₂ (via méthanation ou via conversion du gaz à l'eau), la production de biogaz (par méthanisation) et le reformage à sec du biogaz pour la production de syngaz.

Deux défis principaux liés à l'utilisation des algues dans des procédés thermochimiques ont été identifiés, leurs teneurs en cendres et leur humidité. Afin de pouvoir éliminer ces inconvénients ou même densifier énergétiquement cette biomasse, quelques opérations unitaires visant à prétraiter les algues avant leur valorisation ont été recensées et explicitées. Ces opérations unitaires sont : le lavage à l'eau, le lavage à l'acide, la torréfaction humide ; la filtration ; le séchage thermique et la torréfaction sèche.

À ce jour, ce contexte précis du couplage entre ces opérations unitaires de prétraitement et les technologies de conversion considérées sous une logique d'optimisation reste inexploité.

3 Méthodologie

L'état de l'art relatif à l'exploitation des algues par voie thermochimique pour leur transformation en un vecteur énergétique a permis de recenser les briques technologiques pouvant être mises en œuvre pour leur pré-traitement et leur conversion.

L'objet de ce chapitre est à présent de montrer comment ces différentes briques vont-être représentées par des modèles mathématiques, permettant d'évaluer les grandeurs caractéristiques du produit résultant de leur utilisation, en termes de débit massique, de composition, de consommation d'utilité et de leurs coûts d'investissement et opératoires.

Pour les briques technologiques pouvant être assemblées pour constituer le procédé de prétraitement, un modèle général va être établi à partir de données expérimentales (issues de la littérature ou d'expériences menées dans le cadre de nos travaux). Ces modèles reposent principalement sur l'utilisation de :

- Rendements massiques et énergétiques (relatifs à la matière sèche de la biomasse (matière organique et cendres)) ;
- Consommation énergétique ;
- Consommation d'utilités (eau chaude, vapeur, azote, acide etc).

La représentation mathématique des briques technologiques utilisées dans la chaîne de valorisation (gazéification, combustion, réacteurs catalytique...) repose, quant à elle, sur l'élaboration de modèles de connaissances, s'appuyant sur un jeu d'hypothèses.

Ces différents modèles, accompagnés de leurs données économiques seront ensuite introduits dans un problème plus général d'optimisation, résolu grâce à l'utilisation du logiciel GAMS, permettant, non seulement de résoudre les équations du modèle, mais aussi de les agencer et de fixer certains de leurs paramètres opératoires pour minimiser ou maximiser une fonction « objectif » (objectif économique, énergétique...). Ce type de problématique, incluant de l'optimisation structurelle, où des variables binaires sont utilisées pour qualifier l'existence (ou non) de briques technologiques avec des modèles mathématiques non linéaires (cinétiques réactionnelles par exemple) est une problématique bien connue en optimisation et rentre sous l'appellation « *Mixed Integer Non Linear Programming* ». Les prochains

paragraphes proposent de montrer comment ce type d'approche a été utilisé pour définir une chaîne de valorisation complète de biomasse algale, incluant pré-traitement et valorisation thermo-chimique.

3.1 Modèles mathématiques

Ce paragraphe est dédié au développement des modèles mathématiques utilisés pour représenter le fonctionnement de chacune des briques technologiques pouvant être incluse dans la chaîne de valorisation globale. L'attention se portera, dans un premier temps, sur les modèles utilisés pour représenter le fonctionnement des opérations de prétraitement, reposant sur des modèles simplifiés (utilisation de rendements) issus de données de la littérature ou d'expériences réalisées dans le cadre de ce travail. La deuxième partie de ce chapitre sera, quant à elle, dédiée à l'établissement des modèles mathématiques reposant sur une modélisation plus détaillée pour représenter les étages de gazéification/combustion, réaction catalytique et digestion anaérobie. Il est important de mentionner que les données économiques relatives à ces briques technologiques seront également proposées dans cette section.

3.1.1 Modèles de prétraitement

Comme nous l'avons montré dans la partie introductive, trois objectifs potentiels sont recherchés pour le prétraitement de la biomasse algale :

- Réduction de l'humidité
- Réduction de la teneur en cendres.
- Augmentation de la valeur du pouvoir calorifique

Les modèles établis pour les briques technologies de prétraitement ont pour objectif de calculer de manière simplifiée :

- Les courants matière de sortie en termes de :
 - Débit massique ;
 - Composition proche (Matière organique, cendres et humidité eau) ;

- Composition élémentaire (C, H, O, N, S) ;
- Composition biochimique (carbohydrates, lipides, protéines et inertes).
- Le pouvoir calorifique de la biomasse sortante ;
- La consommation d'énergie et d'utilités impliquées dans l'opération.

Ces modèles sont basés sur 12 paramètres principaux que sont le rendement énergétique et 11 rendements massiques pour les composés «*i*» de la phase solide (matière organique et cendres ; carbohydrates lipides, protéines et inertes ; C, H, O, N, S) :

Rendement massique du constituant *i* ($\eta_{m,i}$) :

$$\eta_m^i = \frac{\dot{m}_f^i}{\dot{m}_0^i} \quad (1)$$

Rendement énergétique (η_E) :

$$\eta_E = \eta_m^{org} \frac{PCS_f}{PCS_0} \quad (2)$$

Où \dot{m} correspond au débit massique du courant d'entrée (indice 0) ou sortie (indice *f*), tandis que *PCS* correspond au pouvoir calorifique supérieur (base sèche sans cendres). A titre d'exemple, η_m^{org} défini par l'équation (1) et utilisé dans l'équation (2) correspond au rendement massique de la matière organique.

Le schéma ci-dessous est utilisé pour représenter les opérations unitaires de prétraitement :

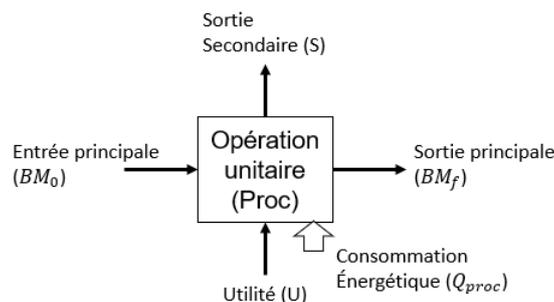


Figure 6 Schéma bloc pour une opération unitaire quelconque dans l'étape de prétraitement.

Les courants appelés « *entrée principale* » et « *sortie principale* » correspondent aux courants entrant et sortant de la brique technologique et porteurs de la quantité d'intérêt (biomasse algale). L'« *utilité* » correspond à une entrée de matière auxiliaire de l'opération unitaire tandis que la « *sortie secondaire* » correspond

à la fraction évacuée de l'opération, hors grandeur d'intérêt pour une valorisation ultérieure.

En termes de représentation mathématique, chacun des courants de matière est représenté, par son débit massique, mais aussi par son analyse proche (matière organique, humidité et cendres), son analyse élémentaire (en termes de teneur pondérale en Carbone, Hydrogène, Oxygène, Azote, et Soufre) et son analyse biochimique (carbohydrates, lipides, protéines et inertes). Ainsi, treize variables décrivent un courant de matière (1 débit et 12 compositions).

Par ailleurs, pour caractériser une opération unitaire quelconque dans le prétraitement, il faut donc déterminer les 4 quatre courants de matière associés (« *entrée principale* », « *sortie principale* », « *sortie secondaire* » et « *utilité* »), la consommation énergétique de la brique technologique et le pouvoir calorifique de la biomasse sortante. Ainsi, en fixant les caractéristiques de l'entrée principale de biomasse, les modèles des opérations unitaires doivent permettre d'évaluer un total de 41 variables (recensées au sein du tableau suivant).

Tableau 5 Variables à déterminer par le modèle mathématique pour chaque brique technologique.

Variable	Nombre
Sortie principale (BM_f)	13
Utilité (U)	13
Sortie secondaire (S)	13
Consommation énergétique	1
Pouvoir calorifique du courant BM_f	1
Total	41

Pour chaque brique technologique considérée, il est possible d'écrire les équations suivantes :

Bilan de matière partiel – Composition proche (p) :

$$\dot{m}_{BM_0} \cdot x_{BM_0}^p + \dot{m}_U \cdot x_U^p = \dot{m}_{BM_f} \cdot x_{BM_f}^p + \dot{m}_S \cdot x_S^p \quad (3) \quad \text{Nb. Eq.} = 3$$

Bilan de matière partiel – Composition élémentaire/biochimique (ub) :

$$\dot{m}_{BM_0} \cdot x_{BM_0}^p \cdot x_{BM_0}^{ub} + \dot{m}_U \cdot x_U^p \cdot x_U^{ub} = \dot{m}_{BM_f} \cdot x_{BM_f}^p \cdot x_{BM_f}^{ub} + \dot{m}_S \cdot x_S^p \cdot x_S^{ub} \quad (4) \quad \text{Nb. Eq.} = 9$$

Normalisation de la composition de la sortie principale :

$$\sum_p x_{BM_f}^p = 1 \quad (5) \quad \text{Nb. Eq.} = 1$$

Normalisation de la composition de la sortie secondaire :

$$\sum_p x_S^p = 1 \quad (6) \quad \text{Nb. Eq.} = 1$$

Courant d'utilité :

$$U = f(BM_0) \quad (7) \quad \text{Nb. Eq.} = 13$$

Consommation Énergétique :

$$Q_{BT} = f(BM_0, U, BM_f, S) \quad (8) \quad \text{Nb. Eq.} = 1$$

Rendement massique (cendres, matière organique, éléments, polymères) :

$$\eta_m^i = \frac{\dot{m}_f^i}{\dot{m}_0^i} \quad (9) \quad \text{Nb. Eq.} = 11$$

Rendement énergétique :

$$\eta_E = \eta_m^{org} \frac{PCS_f}{PCS_0} \quad (10) \quad \text{Nb. Eq.} = 1$$

Nb. Eq. Total = 40

Où :

\dot{m}_{BM_0} : Débit massique de l'entrée principale

\dot{m}_{BM_f} : Débit massique de la sortie principale

\dot{m}_U : Débit massique de l'utilité

\dot{m}_S : Débit massique de la sortie secondaire

x^p : Fraction massique du composé « p » appartenant à la composition proche base humide (matière organique (*org*), humidité (*hum*) et Cendres (*cen*))

x^{ub} : Fraction massique du composé « ub » appartenant à la composition ultime (*C, H, O, N, S*) ou biochimique (*carb, lipi, prot et iner*) base sèche sans cendres

Q_{BT} : Consommation énergétique d'une brique technologique quelconque

Comme on peut le remarquer, il y a un déséquilibre entre le nombre de variables à déterminer (41) et le nombre d'équations que nous écrivons (40). Une spécification complémentaire sera donc apportée afin de saturer le nombre de degrés de libertés de chaque brique technologique.

Les paramètres « empiriques » associés à chacune de ces briques sont issus de la littérature et de résultats expérimentaux menés dans le cadre de nos travaux. Les paragraphes suivants ont pour principal objectif d'expliquer comment ils ont été obtenus.

À titre de simplification, les rendements massiques des constituants dans l'analyse élémentaire et biochimique seront supposés égaux à celui de la matière organique dans un premier temps.

$$\forall i \in \{C, H, O, N, S, carb, lipi, prot, iner\} \eta_m^i = \eta_m^{org}$$

Il reste donc nécessaire de préciser, pour chaque brique :

- Les rendements massiques pour la matière organique et pour les cendres ;
- La consommation énergétique ;
- Le besoin en utilité ;

3.1.1.1 Lavage à l'eau et à l'acide

Les valeurs de rendements massiques et énergétiques, tels qu'ils ont été définis dans ces travaux, ne se trouvent pas explicitement dans la littérature pour le cas des lavages. Néanmoins, ils peuvent être déduits des données reportées et d'un certain nombre d'hypothèses.

Ainsi, dans les travaux de C. Chen et al., 2020, les données d'analyse proche et ultime résultant du lavage à l'eau et à l'acide de *Chlorella Vulgaris* ont été reportées, ainsi que les PCI en base sèche des biomasses après lavage.

Afin de déterminer les rendements massiques pour les cendres et pour la matière organique à partir de ces données, les hypothèses suivantes ont été posées :

- Seuls les carbohydrates ont été solubilisé lors du lavage (Singhal et al., 2021b) ;
- Le pouvoir calorifique de la biomasse peut être estimé par la moyenne pondérée du pouvoir calorifique des composés biochimiques (carbohydrates, protéines et lipides) (Lardon et al., 2009).

Ces hypothèses permettent ainsi d'exprimer le rendement massique de la matière organique comme suit :

$$\eta_m^{org} = \frac{PCI_{carb} - PCI_0}{PCI_{carb} - PCI_f} \quad (11)$$

Où PCI_{carb} correspond au pouvoir calorifique inférieur des carbohydrates (13 MJ/kg) (Lardon et al., 2009) tandis que PCI_0 et PCI_f représentent respectivement les pouvoirs calorifiques (en base sèche et hors cendres) reportées par C. Chen et al., 2020 pour la biomasse avant et après lavage.

À partir de la valeur trouvée pour le rendement massique de la matière organique et des fractions de cendres avant et après lavage (x_0^{cen} et x_f^{cen} en base sèche), le rendement massique de cendres s'exprime par :

$$\eta_m^{cen} = \frac{\eta_m^{org} \cdot x_f^{cen} \cdot (1 - x_0^{cen})}{x_0^{cen} \cdot (1 - x_f^{cen})} \quad (12)$$

Connaissant par ailleurs les PCI des biomasses avant et après lavage, et le rendement organique massique calculé par (11), le rendement énergétique est immédiatement évalué à partir de la relation (2) et du PCS. Ce dernier se calcule directement à travers la valeur de PCI et de la fraction massique en hydrogène dans la matière organique x^H (expression ci-dessous) (Basu, 2010) :

$$PCS (MJ/kg) = PCI(MJ/kg) + 2,26 \cdot (9 \cdot x^H) \quad (13)$$

Le Tableau 6 suivant regroupe les valeurs de rendements obtenus par cette méthode.

Tableau 6 Rendements massiques de la matière organique et des cendres et rendement énergétique. Lavages.

Brique technologique	η_m^{org}	η_m^{cen}	η_E
Lavage à l'eau	93,97%	74,52%	97,4%
Lavage à l'acide	77,89%	51,88%	88%

En ce qui concerne les utilités associées aux opérations de lavage, elles ont été considérées comme de l'eau pure (la présence d'acide n'est pas explicitement intégrée dans le modèle, compte tenu des espèces retenues pour représenter les courants de biomasse à valoriser). En termes de débit massique, la littérature propose des rapports (R_{S-M}) variants entre 10 et 20 pour des lavages à l'acide et à l'eau respectivement. (Ross et al., 2009; J. Wang et al., 2018). Les équations suivantes retranscrivent ces hypothèses :

$$\dot{m}_{U_{WW} \text{ ou } AW} = R_{S-M} \cdot \dot{m}_{BM_0} \cdot (1 - x_{BM_0}^{\text{hum}}) \quad (14)$$

$$x_{U_{WW} \text{ ou } AW}^{\text{hum}} = 1 \quad (15)$$

$$\forall i \neq \text{hum} \quad x_{U_{WW} \text{ ou } AW}^i = 0 \quad (16)$$

Une fois l'entrée utilité parfaitement caractérisée, il reste néanmoins nécessaire d'ajouter une spécification afin de saturer le degré de liberté du problème. Dans le cas des opérations de lavage, cette spécification se fait à niveau du courant de sortie secondaire qui représente la perte des constituants par solubilisation lors de l'opération. Comme il est implicitement considéré que l'eau ne fait partie des espèces pouvant être dissoutes, il est considéré que sa teneur dans le courant secondaire est égale à 0 :

$$x_{S_{WW} \text{ ou } AW}^{\text{hum}} = 0 \quad (17)$$

D'après la description des lavages dans la littérature (C. Chen et al., 2020; Ross et al., 2009), il est possible d'assumer que la consommation énergétique de ces opérations unitaires vient principalement du réchauffement des solutions aqueuses utilisées et de l'agitation qu'elles requièrent. Ainsi, en négligeant la consommation énergétique nécessaire à l'agitation, il est possible d'évaluer la demande énergétique comme suit :

$$\frac{Q_{WW \text{ ou } AW}}{\dot{m}_U} = \frac{1}{3.6} C_p^{hum} (T_W - T_0) \quad (18)$$

Où Q_{WW} or Q_{AW} représentent respectivement les consommations énergétiques des technologies de lavage à l'eau et à l'acide (en kWh/t d'utilité), C_p^{hum} , la capacité calorifique de l'eau (en kJ/kg K) tandis que T_0 et T_W représentent, la température ambiante de l'eau et la température de lavage (fixée à 45°C).

Afin que les valeurs utilisées dans notre modèle soient spécifiques aux substrats utilisés, il a été choisi d'effectuer une campagne expérimentale dédiée. Les paragraphes suivants proposent une synthèse de cette étude pour les opérations de lavage.

La matière première utilisée a été la *Chlorella Vulgaris* en poudre de la société Greensea.

La réduction de la fraction en cendres de la biomasse étant un paramètre discriminant pour évaluer l'efficacité des traitements de lavage, les expériences menées se sont particulièrement portées sur son évolution durant les traitements expérimentaux mis en place.

Tout d'abord, la fraction initiale des cendres a été déterminée par la combustion de la biomasse dans un four à moufle à 750°C pendant 7h (Ordre de grandeur pour la température dans processus thermochimiques). La fraction initiale de cendres (x_0^{cen}) obtenue a été de 8.083 % ± 0.6897%, sur base sèche, à partir de l'analyse de huit échantillons. Cette valeur est conforme à la spécification fournisseur ($x_0^{cen} < 13\%$) et à la valeur trouvée dans la littérature pour la même espèce d'algue (6.74 % ± 1.2%) (Raheem et al., 2021).

Afin de différencier les lavages, le critère C_W relatif à la concentration en acide dans la solution de lavage est utilisé. Si sa valeur est nulle, le lavage est à l'eau pure et dans le cas contraire, il s'agit bien d'un lavage acide.

Le protocole expérimental que nous avons mis en œuvre peut se résumer ainsi :

- Mélange des micro algues en poudre avec la solution de lavage, selon le ratio R_{S-M} précédemment défini et avec la concentration en acide C_W .
- Montée en température jusqu'à la température de travail T_W , sous agitation.
- Maintien de ces conditions durant la durée D .
- Séparation de la phase solide et de la phase aqueuse par centrifugation (Hettich Benchtop Centrifuge UNIVERSAL 320 à 12000G (3500 rpm) pendant 15 minutes)
- Dans le cas d'un lavage acide, la phase solide résultant de la centrifugation est rincée pendant 10 minutes avec de l'eau déminéralisée afin d'enlever les traces d'acide dans cette phase et centrifugée à nouveau ;
- Séchage (24h à 105°C) et combustion dans le four à moufle à 750°C pendant 7h du résidu solide.
- Pesée finale

Les plages de conditions opératoires mises en œuvre dans le cadre de ces travaux sont recensées au sein du Tableau 7. Elles ont été déterminées à partir de celles classiquement trouvées dans la littérature (C. Chen et al., 2020; Deng et al., 2013; Ross et al., 2009; Singhal et al., 2021b, 2021c). Afin de qualifier la reproductibilité de l'opération, chaque expérience a été reproduite 3 fois.

Tableau 7 Facteurs expérimentaux et leurs intervalles.

Facteurs Expérimentaux	Intervalle
Rapport volume de solution de lavage-masse d'algue en ml/g de matière sèche (R_{S-M})	5 ml/g – 20 ml/g
Concentration de la solution de lavage en HCl en M (C_W)	0.1 M - 1 M
Durée du lavage en heure (D_W)	0,5 h – 3 h
Température de lavage en °C (T_W)	30°C – 90 °C

A partir des pesées avant et après lavage, il est possible de déterminer les propriétés suivantes :

$$\text{Frac. des cendres } (x^{cen}) = \frac{\text{Masse de l'échantillon après combustion}}{\text{Masse de l'échantillon après séchage}} \quad (19)$$

$$\% \text{ Rend. mass. de cendres } (\eta_m^{cen}) = 100 \cdot \frac{\text{Masse de cendres de l'échantillon après lavage}}{\text{Masse de cendres de l'échantillon avant le lavage}} \quad (20)$$

$$\% \text{ Élim. des cendres } (E^{cen}) = 100 - \eta_m^{cen} \quad (21)$$

$$\% \text{ Rend. mass. de m. org. } (\eta_m^{org}) = 100 \cdot \frac{\text{Masse de l'échantillon après séchage} \cdot (1 - x^{cen})}{\text{Masse de matière organique avant le lavage}} \quad (22)$$

3.1.1.1.1 Étude expérimentale

3.1.1.1.1.1 Effet de la température

La température de lavage a été le premier facteur expérimental évalué pour des valeurs à 30°C, 60°C et 90°C ±2. Les autres paramètres ont été fixés selon le tableau ci-dessous et les résultats sur l'élimination des cendres sont reportés en Figure 7 :

Tableau 8 Valeur des autres facteur expérimentaux. Évaluation de l'effet de la température. Lavage.

Facteur expérimental	Valeur
Rapport volume de solution de lavage-masse d'algue en ml/g de matière sèche (R_{S-M})	10
Concentration de la solution de lavage en HCl en M (C_W)	0
Durée du lavage en heure (D_W)	1

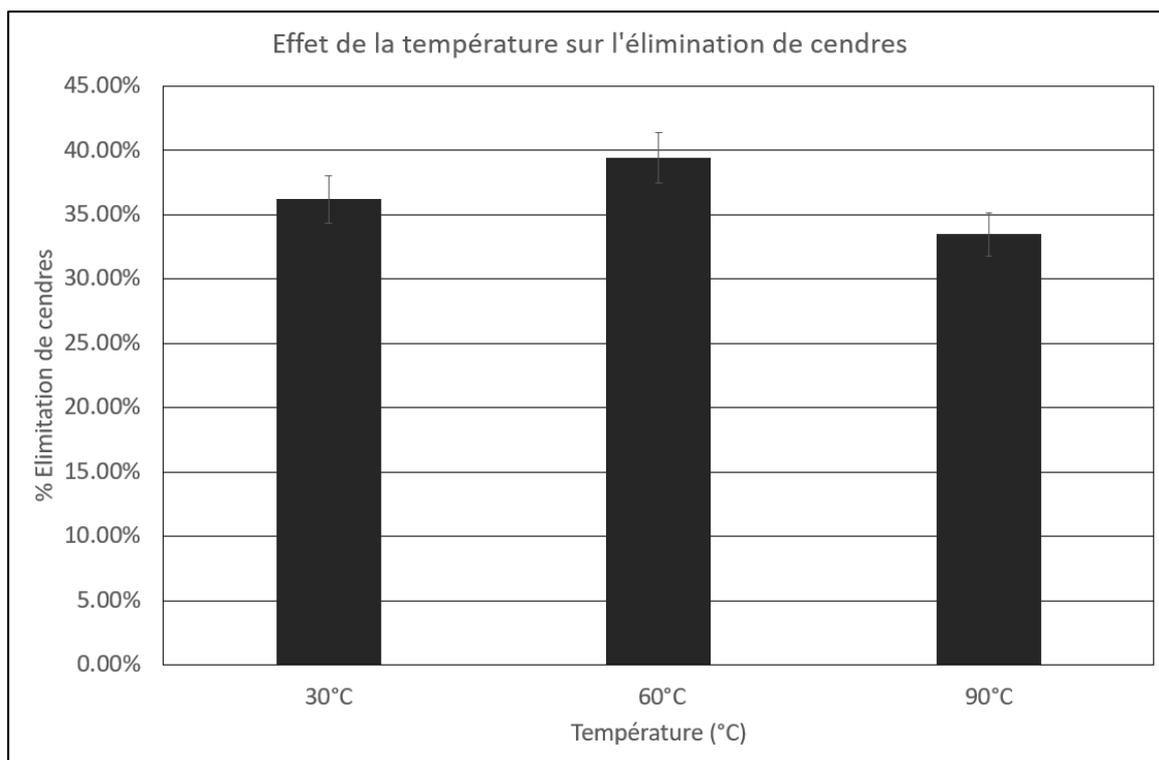


Figure 7 Effet de la température sur le pourcentage d'élimination des cendres. Lavages.

Cette figure (Figure 7) présente les pourcentages d'élimination de cendres moyen aux températures d'étude avec une barre d'erreur de 5%. Pour toutes les expériences effectuées, les écarts-types étaient inférieurs à cette valeur (Tableau 10). A l'issue de ces lavages, la fraction de cendres dans la matière solide a été diminuée à des valeurs comprises entre 6,66 % et 7,22% de matière sèche (Tableau 9).

Tableau 9 Fraction de cendres dans la matière sèche avant et après lavage. Évaluation de l'effet de la température. Lavages.

Microalgues	Fraction de cendres en base sèche
Avant lavage	8,083 % ± 0,6897%
Après lavage	
30°C	6,88% ± 0,31%
60°C	6,66% ± 0,16%
90°C	7,22% ± 0,37%

Normalement, la solubilité, dans l'eau, de quelques éléments contenus dans les cendres augmente avec la température. Ainsi, il est envisagé que plus de cendres soient éliminées avec l'augmentation de la température (Singhal et al., 2021c). Un tel comportement est bien observé entre les températures de 30°C et 60°C (gain absolu d'environ 3%) tandis que le contraire se passe entre 60°C et 90°C (perte absolue d'environ 6%). Une telle observation peut provenir d'une compétition entre la solubilisation des cendres et la solubilisation de la matière organique ou tout simplement cela peut être résultat d'erreurs expérimentales compte tenu de la proximité des résultats expérimentaux obtenus (Tableau 10).

Tableau 10 Rendement de la matière organique et pourcentage d'élimination des cendres. Évaluation de l'effet de la température. Lavages.

Température (°C)	Rendement de la matière organique (η_m^{org})	Élimination des cendres (E_c)
30	69,53% ± 6,70%	36,18% ± 4,61%
60	69,86% ± 3,67%	39,42% ± 3,32%
90	68,40% ± 1,73%	33,44% ± 2,15%

3.1.1.1.1.2 Effet du rapport volume de solution de lavage-masse d'algue

De façon similaire à l'étude thermique, l'effet du rapport volume de solution de lavage/masse d'algue a été analysé. Les valeurs de autres paramètres expérimentaux sont présentées ci-dessous.

Tableau 11 Valeur des autres facteur expérimentaux. Évaluation de l'effet du rapport volume de solution de lavage - masse d'algue. Lavages.

Facteur expérimental	Valeur
Température en °C (T_W)	60 ± 2
Concentration de la solution de lavage en HCl en M (C_W)	0
Durée du lavage en heure (D_W)	1

La biomasse algale a été lavée avec des rapport de 5, 10 et 20 ml/g de biomasse d'algue. Les résultats sur l'élimination des cendres sont présentés ci-dessous (Figure 8).

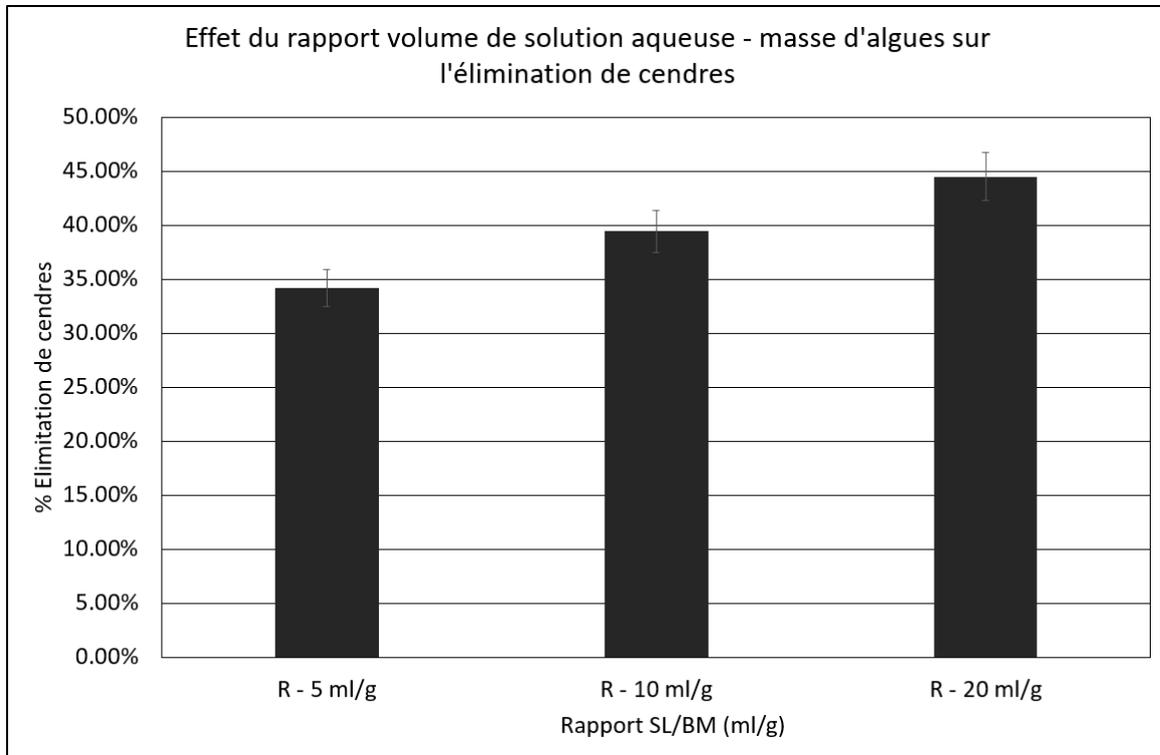


Figure 8 Effet du rapport volume de solution de lavage – masse d'algue sur le pourcentage d'élimination des cendres. Lavages.

Comme le montre la figure, l'augmentation du R_{S-M} se traduit par une augmentation de l'élimination de cendres qui peut atteindre jusqu'à 44,48% ± 2,77% pour le rapport le plus élevé (20 ml/g) contre 34,16% ± 0,56% pour le rapport le plus petit (5 ml/g). Une possible explication de ce comportement est associée au fait d'avoir moins de compétition entre les éléments inorganiques lixiviés grâce à la quantité d'eau (Singhal et al., 2021c). Comme dans le cas de l'étude de l'effet de la température, les valeurs de rendements organiques obtenus sont très voisines (69.86% et 72.98%).

Une autre remarque importante est que, pour un R_{S-M} égal à 5, il a été plus difficile d'homogénéiser le mélange ce qui peut biaiser les résultats obtenus.

3.1.1.1.1.3 Effet de la durée du lavage

Le tableau ci-dessous résume les valeurs des facteurs expérimentaux fixés lors de l'analyse de l'effet de la durée du lavage.

Tableau 12 Valeur des autres facteur expérimentaux. Évaluation de l'effet de la durée. Lavages.

Facteur expérimental	Valeur
Température en °C (T_W)	60 ± 2
Concentration de la solution de lavage en HCl en M (C_W)	0
Rapport SL/BM en ml/g (R_{S-M})	10

Quatre durées de lavage ont été utilisées : 30 minutes, 1h, 2h et 3h. Sur la Figure 9, les pourcentages de cendres éliminées sont reportés.

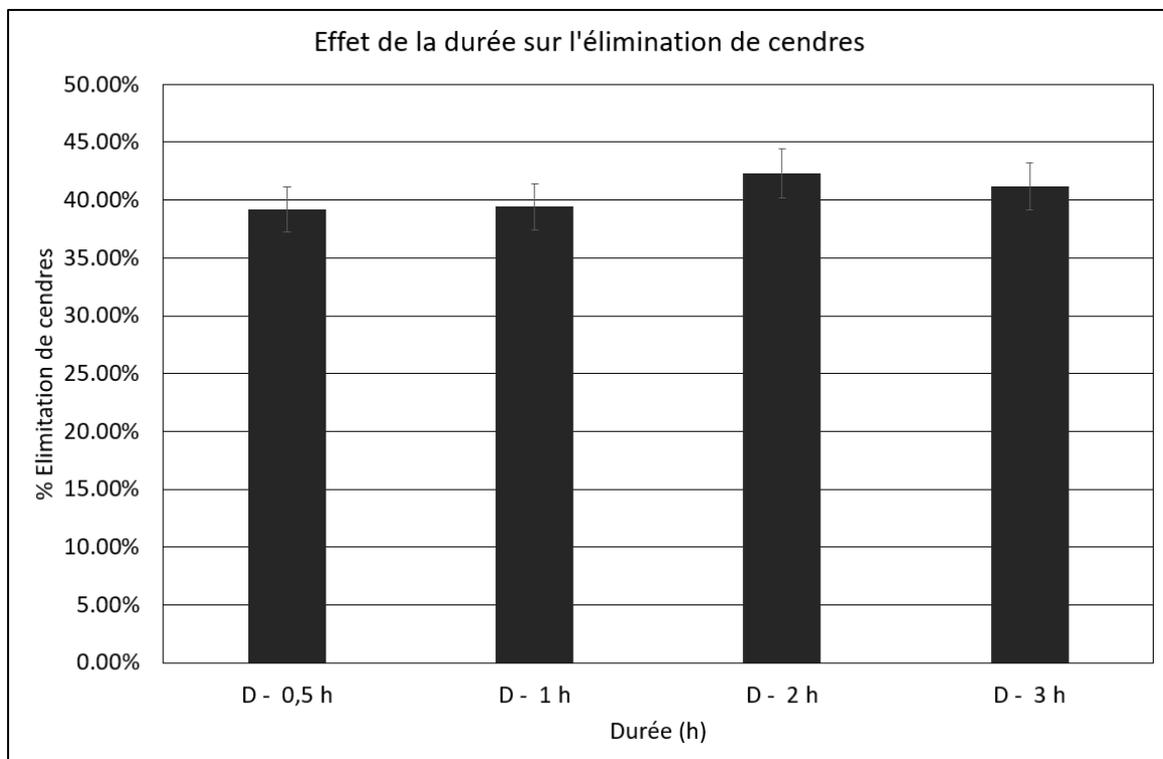


Figure 9 Effet de la durée du lavage sur le pourcentage d'élimination des cendres. Lavages.

Une légère augmentation de l'élimination des cendres est observée selon la durée de lavage (plage de variation comprise entre 39,16% et 42,31%, ce qui représente un écart de 3.15%). Puisque les erreurs expérimentales pour chaque durée sont plus grandes ou très proche de cet intervalle (2,02%-5,09%), il est raisonnable de conclure que le véritable effet de la durée ne peut pas être avéré par cette étude. Dans la littérature et pour cet intervalle, le même type de résultat est obtenu (Singhal et al.,

2021b). La fraction des cendres dans la biomasse lavée a aussi peu varié (5,99%-6,76%), ainsi que le rendement de matière organique (67,82%-73,03%).

3.1.1.1.1.4 Effet de la concentration d'HCl la solution de lavage

Finalement, l'eau pure a été remplacée par une solution d'HCl diluée à deux concentrations différents (0,1M et 1M) afin d'évaluer la performance du lavage à l'acide dans l'élimination des cendres pour les conditions suivantes :

Tableau 13 Valeur des autres facteur expérimentaux. Évaluation de l'effet de la concentration d'HCl. Lavage.

Facteur expérimental	Valeur
Température en °C (T_W)	30 ± 2
Durée du lavage en en heure (D_W)	1
Rapport SL/BM en ml/g (R_{S-M})	10

Pour évaluer la différence entre lavages, les résultats des lavages à l'acide et à l'eau sont présentés dans la même figure (Figure 10).

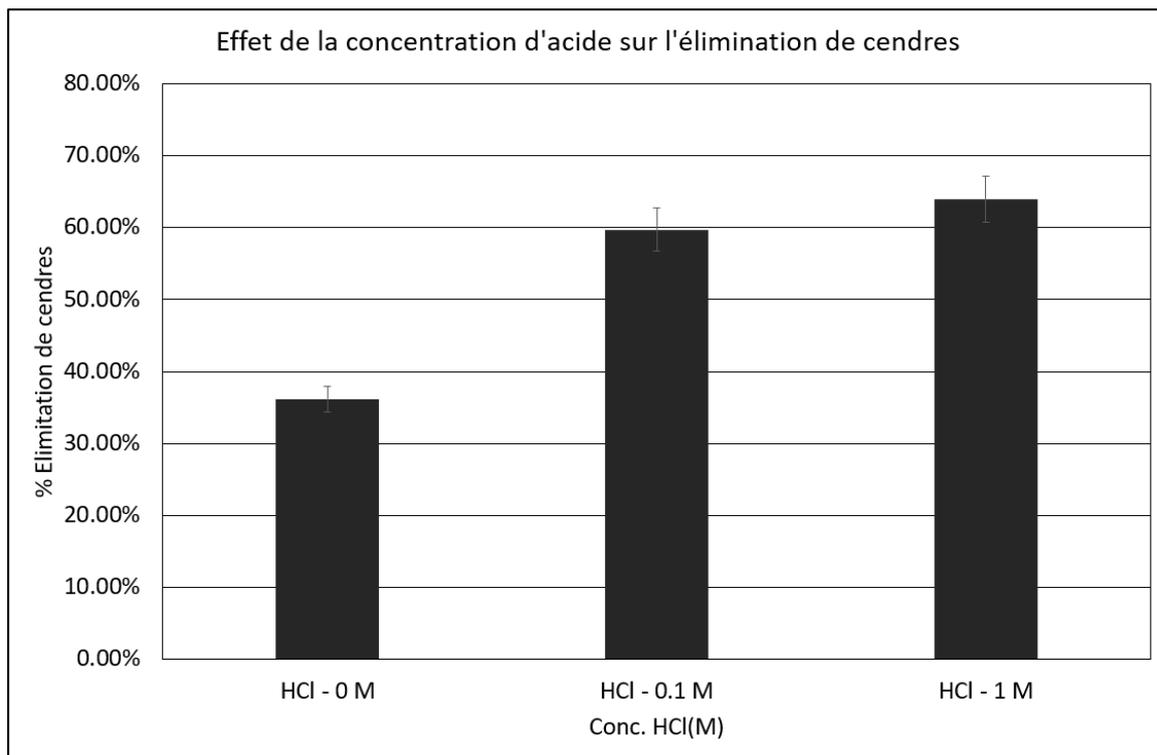


Figure 10 Effet de la concentration d'acide sur le pourcentage d'élimination des cendres. Lavages.

En comparant ces trois expériences, la différence sur le pourcentage de cendres éliminées est très remarquable. Tandis que, pour le lavage à l'eau, les cendres sont éliminées à la hauteur de 36,18%, pour les lavages acides, ce

pourcentage atteint 59,73% et 63,96% selon la concentration. Ce taux d'élimination permet d'obtenir, après lavage acide, une biomasse ayant une fraction en cendres comprise entre 4,61% et 4,04%.

En termes d'extraction des cendres, cette meilleure performance du lavage acide est en accord avec d'autres études dans la littérature comme (C. Chen et al., 2020; Ross et al., 2009; J. Wang et al., 2018). Par contre, il était aussi attendu que plus de matière organique soit perdue lors des lavages à l'acide, mais cette possibilité n'a pas été observée (voir Tableau 14).

Tableau 14 Rendement de la matière organique. Évaluation de l'effet de la concentration d'acide.
Lavages.

Concentration en HCl (M)	Rendement de la matière organique (η_m^{org})
0	69,53% \pm 6,70%
0,1	78,04% \pm 1,60%
1	75,13% \pm 0,22%

Après le lavage à l'acide, des traces d'HCl restent dans la biomasse lavée. Pour éliminer ces traces, la biomasse a été rincée successivement avec de l'eau déminéralisée jusqu'à atteindre un pH aux alentours de 6 dans l'eau de rinçage. L'eau résultant du premier rinçage possède un pH d'environ 1.

3.1.1.1.1.5 Bilan sur les expériences de lavage

Le Tableau 16 ci-après propose une synthèse des valeurs expérimentales obtenues pour cette opération unitaire, ainsi que la fraction de cendres finale dans la microalgue lavée.

Dans l'ensemble, toutes les expériences de lavage ont démontré une réduction de cendres dans la biomasse d'au moins 30%.

Dans le cadre du lavage à l'eau (essais à concentration 0), une moyenne de 38,79% dans l'élimination des cendres a été obtenue et une fraction finale de cendres de 6,86% (pour une fraction initiale de 8,08%).

Concernant les paramètres expérimentaux, le rapport SL/BM a été le seul à présenter une influence importante sur l'extraction de cendres pour cette biomasse, pour les intervalles considérés.

Par rapport aux données de la littérature, les résultats de rendements organiques sont sensiblement différents de ceux observés dans la littérature pour les lavages à l'eau. Dans ces travaux une moyenne de 74% de rendement organique a été obtenu contre des valeurs supérieures à 85% dans la littérature (valeurs reportées ou estimées) (C. Chen et al., 2020; Singhal et al., 2021b). Cette différence peut provenir des écarts dans les protocoles expérimentaux, des erreurs expérimentales ou des différences entre les biomasses (type, taille, composition etc).

Les solutions d'HCl diluées aux concentrations de 0,1M et 1M ont été très performantes pour l'élimination des cendres. L'utilisation d'une solution acide pour le lavage a permis d'atteindre une réduction pouvant aller jusqu'à 64% de la quantité de cendres pour la solution à 1M, ce qui représente un gain d'environ 76,8% par rapport au lavage à l'eau sous les mêmes conditions. En contrepartie, cette opération requiert des étapes supplémentaires de rinçage pour diluer l'acide restant dans la biomasse lavée.

Ces données obtenues seront exploitées pour décrire les opérations unitaires de lavage. Pour le lavage à l'eau, les niveaux de température, durée et rapport SL/BM sont pris à leur seuil minimum, soit 30°C, 30 minutes et 10 ml/g (5ml/g présente un problème d'homogénéisation), dans le but de minimiser la demande énergétique et le coût d'investissement de l'opération. Le besoin d'une étape de rinçage supplémentaire

(estimé à 1L d'eau/g de biomasse) lors du lavage acide semble conduire à une infaisabilité de ce processus à l'échelle industrielle.

Pour estimer les valeurs de rendements énergétiques, une expression va être déduite des équations (11) et (13) en conservant les hypothèses qui ont permis de les obtenir. Cette expression se présente comme suit :

$$\eta_E = 1 - (1 - \eta_m^{org}) \left(\frac{PCI_{carb} + 2,26 \cdot x_0^H}{PCI_0 + 2,26 \cdot x_0^H} \right) \quad (23)$$

Ci-dessous les données de rendement massique et énergétique des lavages à l'eau et à l'acide sont présentées :

Tableau 15 Résultats expérimentaux ajoutés dans les modèles de lavage à l'eau et lavage à l'acide.

Lavage	Rendement massique de la matière organique (η_m^{org})	Rendement énergétique (η_E)	Rendement massique des cendres (η_m^{cen})
Eau	69,53%	80,30% ^e	63,82%
Acide	78,04%	85,80% ^e	40,27%

Conformément à la littérature, le lavage à l'acide a montré une meilleure efficacité pour l'élimination des cendres. Cependant, on s'attendait à ce que cette opération entraîne également une perte de matière organique plus importante, ce qui n'a pas été observé. Parmi les explications possibles, nous suggérons que la nature de la matière organique (Liaw & Wu, 2013) et la formation de composants organiques moins solubles lors du lavage acide pourraient jouer un rôle.

Tableau 16 Résultats expérimentaux – pourcentage d'élimination des cendres, fraction finale de cendres et rendement de la matière organique. Lavages.

	Temp. (°C)	R. SL/BM (ml/g)	D (h)	Conc (M)	Élimination de cendres (%)	Fraction de cendres finale	η_{org} (%)
Expérience de base	60	10	1	0	39,42% ± 3,32%	6,66% ± 0,16%	69,86% ± 3,67%
Effet de la température	30	-	-	-	36,18% ± 4,61%	6,88% ± 0,31%	69,53% ± 6,70%
	90	-	-	-	33,44% ± 2,15%	7,22% ± 0,37%	68,40% ± 1,73%
Effet du rapport SL/BM	-	5	-	-	34,16% ± 0,56%	7,38% ± 0,04%	72,98% ± 0,46%
	-	20	-	-	44,48% ± 2,77%	7,36% ± 0,02%	71,74% ± 1,36%
Effet de la durée	-	-	0,5	-	39,16% ± 2,43%	6,76% ± 0,03%	69,00% ± 2,87%
	-	-	2	-	42,31% ± 5,09%	5,99% ± 0,94%	73,03% ± 6,25%
	-	-	3	-	41,17% ± 2,02%	6,66% ± 0,06%	67,82% ± 1,92%
Effet de la concentration d'HCl	30	-	-	0,1	59,73% ± 1,11%	4,61% ± 0,14%	78,04% ± 1,60%
	30	-	-	1	63,96% ± 4,14%	4,04% ± 0,37%	75,13% ± 0,22%
Moyenne lavages à l'eau	-	-	-	-	38,79%	6,86%	70,30%

3.1.1.2 Torrefaction humide

Pour la torréfaction humide, les valeurs du rendement massique et du rendement énergétique sont issues de la littérature et ont été fixées à 61,8% et 69% respectivement. Ces valeurs font référence à celle obtenues lors de la torréfaction humide de la *Chlorella Vulgaris* pour des conditions de traitement fixées à 160°C et 6,18 bars durant 10 min (Q. V. Bach et al., 2017). À noter que la définition du rendement massique telle que proposée dans cet article ne correspond pas exactement à la définition utilisée dans nos travaux.

En ce qui concerne le rendement massique, la définition utilisée dans la littérature est relative au rendement massique de la partie solide de la biomasse et il reçoit le nom de rendement solide (η_m^{solide}) (Q. V. Bach et al., 2017). Ayant différencié les rendements en cendres et en matière organique dans nos travaux, il est nécessaire d'effectuer une pondération par rapport à ces teneurs pour les évaluer :

$$\eta_m^{cen} = \eta_m^{solide} \frac{x_f^{cen}}{x_0^{cen}} \quad (24)$$

$$\eta_m^{org} = \eta_m^{solide} \frac{x_f^{org}}{x_0^{org}} \quad (25)$$

Ainsi, si le rendement massique global du traitement (10 min à 160°C et 6,18 bars) est de 61,8% (160°C et 10 min) les valeurs des rendements massiques en cendres et en matières organiques obtenus sont reportées au sein du Tableau 17.

Tableau 17 Rendements massiques de la matière organique et des cendres et rendement énergétique. Torréfaction humide.

Brique technologique	η_m^{org}	η_m^{cen}	η_E
Torréfaction humide	63,3%	48,9%	69,0%

Aucune utilité n'est associée à cette brique de prétraitement. Aussi, il est possible d'écrire :

$$\dot{m}_{U_{WT}} = 0 \quad (26)$$

$$\forall \text{ composé} \quad x_{UWT}^{\text{composé}} = 0 \quad (27)$$

Par ailleurs, comme il l'a été supposé dans le cas des opérations de lavage, la teneur en eau d'humidité dans le courant de sortie secondaire est nulle (spécification).

$$x_{S_{WT}}^{\text{hum}} = 0 \quad (28)$$

La consommation énergétique de la torréfaction humide est également évaluée par variation d'énergie interne entre les états initial et final (Benavente et al., 2015; He et al., 2018).

Tableau 18 Conditions initiale et finale de la torréfaction humide et les enthalpies de correspondantes de l'eau - base de données NIST.

Condition initiale : 25°C, 1 bar, état : liquide	Enthalpie initiale : $H_0 = 104,92$ kJ/kg
Condition finale : 160°C, état : liquide saturé, 6,18 bars	Enthalpie finale : $H_f = 675,47$ kJ/kg

Ici, les propriétés de la biomasse vont être approchées par celle de l'eau pure puisque la biomasse entrante est très humide ($x_{BM_0}^{\text{hum}} \sim 0,8$) dans cette opération. Par ailleurs, comme il s'agit d'une phase condensée, on assimile la variation d'énergie interne à celle de l'enthalpie. Ainsi, il est possible d'évaluer la demande énergétique, ramenée à l'unité de masse de biomasse à traiter (Q_{WT} , en kWh/t) :

$$\frac{Q_{WT}}{\dot{m}_{BM_0}} = \frac{1}{3.6} (h_f - h_0) \quad (29)$$

La chaleur de réaction a implicitement été négligée dans cette expression. Néanmoins, on peut remarquer qu'il s'agit ici d'un majorant puisque tout le flux entrant (y compris la biomasse) a été considéré comme de l'eau dont la capacité calorifique massique est élevée (Benavente et al., 2015, 2015).

3.1.1.3 Torrification sèche

La littérature permet également d'évaluer les rendements solide et énergétique pour la torrification sèche. Ainsi, les travaux effectués par W. H. Chen, Huang, Chang, Chen, et al., 2015 sur une souche de *Chlorella Vulgaris* ont été utilisés. Ils ont été menés pour des conditions de température et temps séjours égaux à 250°C et 30 minutes. Pour ces conditions opératoires, les valeurs de rendement solide et de rendement énergétique obtenus par ces chercheurs sont respectivement de 84,3% et 92,8%. Compte tenu de la nature même de l'opération de torrification sèche, nous supposons que son rendement massique en cendres est égal à 100%, car ce composé n'est pas altéré par l'opération (Q.-V. Bach et al., 2013). Une démarche similaire à celle effectuée dans le cas de l'opération de torrification humide (Équation (25)) permet de déterminer la valeur du rendement massique de la matière organique (82,5%).

Tableau 19 Rendements massiques de la matière organique et des cendres et rendement énergétique. Torrification sèche.

Brique technologique	η_m^{org}	η_m^{cen}	η_E
Torrification humide	82,5%	100%	92,8%

En termes d'utilité, la torrification sèche requiert un gaz vecteur, exempt d'oxygène pour assurer des conditions inertes, et pour évacuer les produits gazeux générés par la torrification loin de la matière d'intérêt. Néanmoins, compte tenu du modèle que nous avons retenu pour décrire les courants matières associés aux briques de prétraitement, il n'est pas possible d'intégrer ce gaz vecteur comme utilité. Il est donc considéré qu'aucune utilité n'est utilisée pour cette opération.

$$\dot{m}_{UDT} = 0 \quad (30)$$

$$\forall \text{ composé} \quad x_{UDT}^{\text{composé}} = 0 \quad (31)$$

Il est par ailleurs possible d'estimer la consommation énergétique comme suit :

$$\frac{Q_{DT}}{\dot{m}_{BM_0}} = \frac{1}{3.6} [x_{BM_0}^{hum} \cdot (E_{h,hum} + L_{v,hum}) + (1 - x_{BM_0}^{hum}) \cdot (E_{h,bs} + \Delta_r H_{torr})] \quad (32)$$

Cette expression prend en compte la fraction d'eau dans la biomasse à torréfier ($x_{BM_0}^{hum}$), les chaleurs sensibles nécessaires à l'élévation de la température de l'eau liquide et de la fraction sèche de la biomasse de la température initiale à la température de travail ($E_{h,hum}$ et $E_{h,bs}$ respectivement), la chaleur de vaporisation de l'eau liquide à la température de travail ($L_{v,hum}$), la quantité d'énergie impliquée dans la réaction de torréfaction ($\Delta_r H_{DT}$). Pour une première estimation de la consommation énergétique, la température de torréfaction a été fixée à 250°C, la valeur de la capacité calorifique des microalgues adoptée est de 1.58 kJ/kg (Wibawa et al., 2018) et la chaleur de réaction de torréfaction est considérée de 100 kJ/kg (moyenne pour les biomasses boisées) en absence de données plus spécifiques (Doassans-Carrère et al., 2014; Ohliger et al., 2013). En plus, l'humidité de référence pour l'entrée principale de biomasse a été fixée à 10%, cette valeur correspond à la teneur qui assure une bonne performance énergétique de la torréfaction sèche (Q. V. Bach & Skreiberg, 2016a).

Enfin, l'humidité de la sortie principale est supposée nulle, ce qui se traduit mathématiquement par :

$$x_{BM_f}^{hum} = 0 \quad (33)$$

Cette dernière spécification complète le système d'équation et permet de saturer le degré de liberté des équations du modèle de torréfaction sèche.

Afin de disposer de données propres, et à même de prendre en compte une température de travail et un temps de séjour différents de ceux issus de la littérature, une étude expérimentale a été menée dans un dispositif d'analyse thermogravimétrique (ATG). L'objectif de ce travail est de construire un modèle prédictif, basé sur une approche cinétique, ayant pour paramètre la température de travail (T_{DT}) et le temps de séjour ($t_{S_{DT}}$) à cette température, et permettant de déterminer les valeurs de rendement au regard de ces conditions.

L'appareil utilisé pour réaliser les expériences est commercialisé par la société Netzsch, avec la référence « STA 449C Jupiter ». Les différentes expériences réalisées l'ont été avec les conditions opératoires suivantes :

Tableau 20 Gaz d'inertage, débit du gaz d'inertage, vitesse de chauffe et masse de l'échantillon.
Torréfaction sèche.

Paramètre	Spécification
Gaz d'inertage	N ₂
Débit du gaz	20 ml/min
Vitesse de chauffe (β)	20°C/min
Masse de microalgue	~5mg
Température de travail	250°C – 300°C
Temps de séjour	15 min - 30 min

Pour chaque jeu de conditions opératoires, un « blanc » est tout d'abord réalisé (afin de corriger les effets liés à la poussée d'Archimède sur le creuset (Casajus, 2010)). Cette expérience témoin est ensuite suivie de trois expériences afin d'avérer la reproductibilité des résultats. Un plan d'expériences a par ailleurs été construit en considérant deux niveaux de température (250°C et 300°C) et deux temps de séjour (15min et 60min). Ces conditions ont été choisies au regard des résultats de la littérature qui prédisent une augmentation du PCS de *Chlorella Vulgaris* d'au moins 10% en conservant un rendement énergétique supérieur à 70% (W. H. Chen, Huang, Chang, & Chen, 2015; W. H. Chen, Huang, Chang, Chen, et al., 2015).

La variable de réponse étudiée dans cette étude expérimentale est le rendement massique de la matière organique de l'opération. Ce rendement est calculé à partir du pourcentage massique final de l'échantillon.

Le rendement énergétique n'étant pas mesuré lors de cette campagne une méthode a été développée pour son estimation.

3.1.1.3.1 Étude expérimentale

Dans un premier temps, un modèle linéaire a été ajusté avec les résultats des expériences du plan. Et, ensuite, les résultats expérimentaux et calculées par ce modèle ont été comparés pour une expérience à l'intérieur du domaine expérimentale.

Dans un deuxième temps, les paramètres d'un modèle cinétique ont été ajustés avec les données obtenus.

Le modèle linéaire nous permettrait de prendre en compte l'effet de la température et du temps de séjour sur la performance de l'opération de torréfaction sèche, mais les coefficients de ces modèles ont été ajustés pour une vitesse de

chauffe fixée. Alors, en plus de ce modèle linéaire, le modèle cinétique a été développée afin que cette brique technologique puisse être représentée dans le cas où le programme de température n'est pas imposé. Puisque le modèle cinétique est un peu plus détaillé, il a été intégré dans l'outil d'optimisation.

3.1.1.3.1.1 Plan d'expérience et Modèle d'ordre un

Le plan d'expérience conçu est un plan factoriel complet à deux niveaux et deux facteurs expérimentaux (T_{DT} et t_{SDT}). Au total, ce plan d'expériences est composé de quatre points expérimentaux, soit quatre conditions opératoires différentes répertoriées au sein du Tableau 21. Ici, la notation usuelle des plans d'expériences est utilisée pour les facteurs (-1 pour les niveaux bas et +1 pour les niveaux hauts).

Tableau 21 Plan d'expériences. Température et temps de torréfaction. Torréfaction sèche.

Expérience	Température	Temps
I	-1	-1
II	-1	+1
III	+1	-1
IV	+1	+1
Niveau -1	250°C	15 min
Niveau +1	300°C	60 min

Les expériences sont effectuées avec le programme thermique suivant :

- Montée en température, de la température initiale ($\sim 25^\circ\text{C}$) jusqu'à 105°C à une vitesse de chauffe de $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$;
- Palier de température d'une heure à 105°C (Étape de séchage) ;
- Montée en température, de la température de séchage (105°C) jusqu'à la température de torréfaction (T_{DT}) à une vitesse de chauffe de $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$
- Palier de température de durée t_{SDT} à la température de travail T_{DT} .

Les données de TG ont été normalisées à 100% en masse sèche à 145°C, (masse après séchage). Les signaux TG et DTG obtenus lors des expériences sont présentés aux figures ci-dessous.

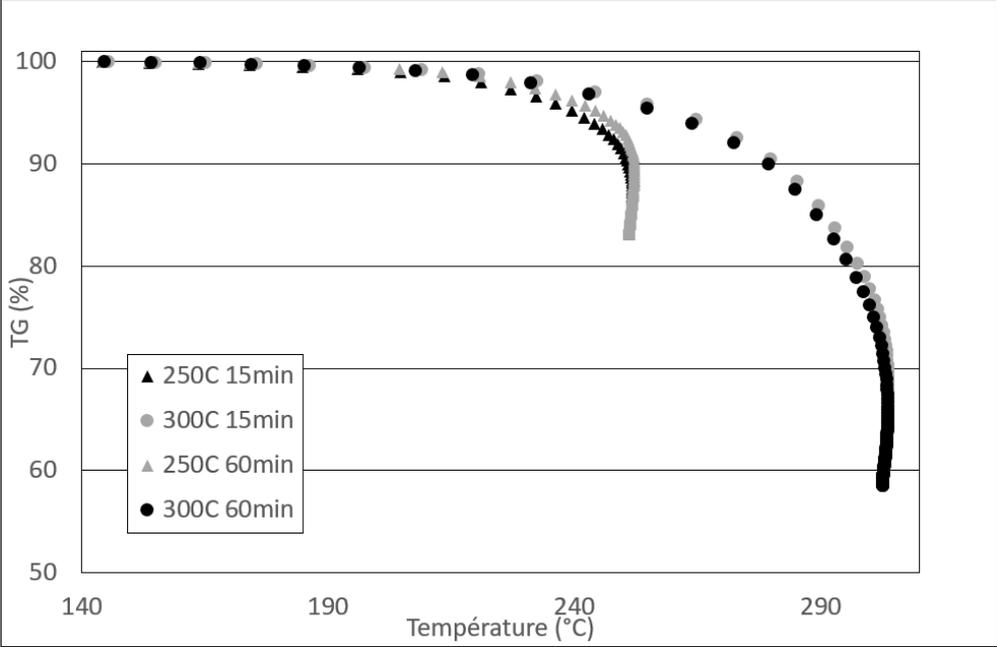


Figure 11 Signaux TG pour les expériences menées. Torrification sèche.

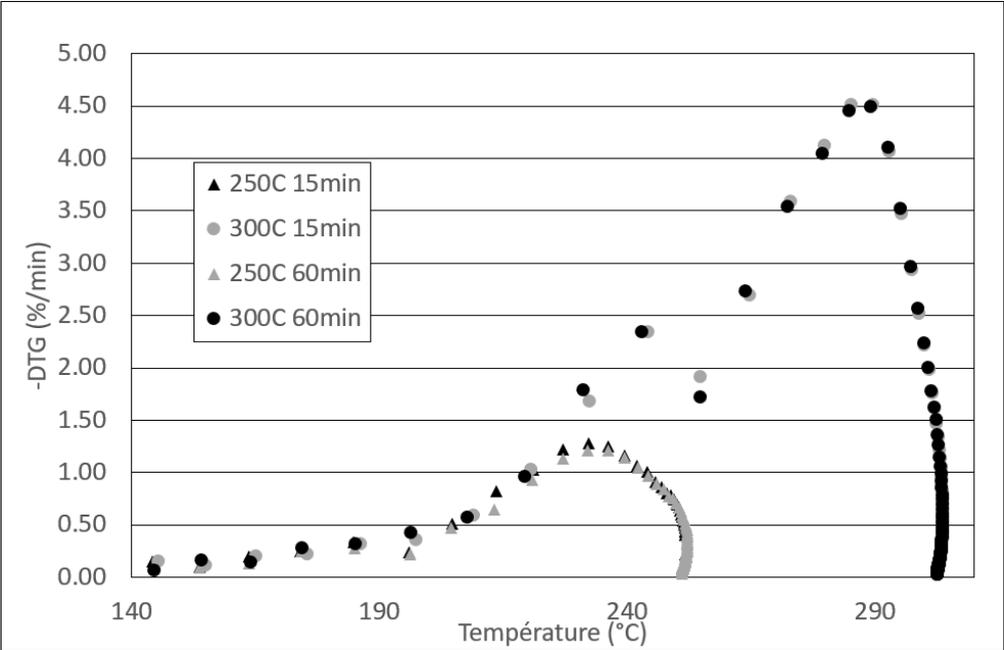


Figure 12 Signaux signal DTG pour les expériences menées. Torrification sèche.

Une analyse des courbes de TG et du tableau ci-dessous permet de noter l'influence des conditions opératoires sur le rendement massique solide (η_m^{solide}) de la torréfaction sèche.

Tableau 22 Plan d'expériences. Température et temps de torréfaction et rendements massiques.
Torréfaction sèche.

Expérience	Température	Temps	R. massiques (η_m^{solide}) (%)
I	-1	-1	88,91 ± 0,62
II	-1	+1	83,14 ± 0,77
III	+1	-1	66,34 ± 1,30
IV	+1	+1	59,56 ± 1,77

À partir de ces données expérimentales, il est possible de déterminer les coefficients (a , b , c et d) d'un modèle prédictif pour η_m^{solide} de degré un par rapport à chaque facteur expérimental.

Ce modèle s'écrit par :

$$\eta_m^{solide} = a \cdot \bar{T} + b \cdot \bar{t}_S + c \cdot \bar{t}_S \cdot \bar{T} + d \quad (34)$$

Où :

$$\bar{T} = \frac{T_{DT} - T_M}{T_S - T_I} \quad (35)$$

$$\bar{t}_S = \frac{t_{SDT} - t_{SM}}{t_{SS} - t_{SI}} \quad (36)$$

Les variables \bar{T} et \bar{t}_S sont calculées à travers des températures et temps de torréfaction (T_{DT} et t_{SDT}) et les températures et temps de séjour utilisés pour concevoir le plan, l'indice « S » est utilisé pour la valeur supérieure de ces variables, « I » pour l'inférieure et « M » pour la valeur moyenne.

La détermination de ces coefficients se fait en résolvant le système linéaire résultant de l'application numérique de \bar{t}_S , \bar{T} et η_m^{solide} pour toutes les expériences (4 paramètres numériques du modèle pour 4 expériences). Les valeurs obtenues pour ces paramètres « a , b , c et d » sont, respectivement, -11.53, -3.14, -0.25 et 74.48 (Equation ci-dessous).

$$\eta_m^{solide} = -11.53\bar{T} - 3.14\bar{t}_S - 0.25\bar{t}_S \cdot \bar{T} + 74.48 \quad (37)$$

Les valeurs négatives de « a , b et c » traduisent bien la diminution du rendement massique avec l'augmentation de la température et du temps de

torréfaction. La valeur de « d », quant à elle, correspond à la valeur de η_m^{solide} au point moyen pour les deux facteurs (275°C et 45 min).

Pour confronter ce modèle avec un point à l'intérieur du domaine expérimental. Une expérience a été menée à 275°C et 22 minutes.

Tableau 23 Rendement massique expérimental et calculé pour une expérience à l'intérieur du domaine investigué. Torréfaction sèche.

Conditions expérimentales	η_m^{solide} Exp.	η_m^{solide} Calc.	Écart relatif
275°C et 22min	77.29% ± 1.16%	76.58%	0.92%

La valeur de rendement massique obtenue expérimentalement pour ce point a été de 77.29% ± 1.16% tandis que la valeur calculée par le modèle est 76.58% ce qui représente un écart inférieur à 1% sur la variable de réponse (Tableau 23). Cela démontre la capacité prédictive du modèle pour les points à l'intérieur du domaine expérimental.

3.1.1.3.1.2 Étude cinétique de la torréfaction

Cette section est consacrée à la détermination des paramètres cinétiques de la torréfaction de la microalgues. Pour cela, les données obtenues lors des analyses thermogravimétriques sont utilisées en plus du modèle de dégradation de l'hémicellulose de Di Blasi et Lanzetta (Paragraphe 2.4.4). Ce modèle réactionnel sera réécrit comme suit :

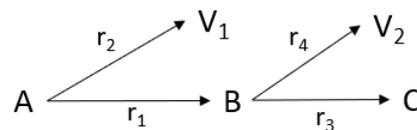


Figure 13 Modèle réactionnel de Di Blasi et Lanzetta pour la détermination des paramètres cinétiques. Torréfaction sèche.

Soit A, B et C dans la phase solide et V_1 et V_2 des matières volatiles dégagées lors de la torréfaction. Les vitesses de réactions sont représentées par r_1 , r_2 , r_3 et r_4 et exprimées à partir des relations suivantes :

$$\forall r_x \in \{1,2,3,4\} \quad r_{rx} = k_{rx} \cdot X_{rx} \quad (38)$$

Loi d'Arrhenius pour les réactions 1-4 :

$$k_{rx} = A_{rx} e^{-\frac{E_{a_{rx}}}{RT}} \quad (39)$$

Les lois de vitesse pour les réactions de torréfaction de l'équation (38) sont exprimées en fonction de « X_{rx} », fraction massique du réactif de la réaction « rx ». Et la loi d'Arrhenius est utilisée pour les constantes cinétiques, soit A_{rx} le facteur pré-exponentiel et Ea_{rx} l'énergie d'activation, T correspond la température et R à la constante universelle des gaz parfaits.

Finalement, à partir des bilans de matière partiels, il est possible de lier les paramètres du modèle aux données obtenues expérimentalement au cours du temps comme décrit ci-dessous :

Bilans de matière partiels :

$$A: \quad \frac{dX_A}{dt} = -(k_1 + k_2)X_A \quad (40)$$

$$B: \quad \frac{dX_B}{dt} = k_1X_A - (k_3 + k_4)X_B \quad (41)$$

$$C: \quad \frac{dX_C}{dt} = k_3X_B \quad (42)$$

$$V_1+V_2: \quad \frac{d(X_{V_1} + X_{V_2})}{dt} = k_4X_B + k_2X_A \quad (43)$$

Ainsi, si la TG correspond à la masse pesée au cours du temps, elle peut être définie en fonction de V_1 et V_2 :

$$TG (\%)(t) = \frac{m_0 - V_1(t) - V_2(t)}{m_0} = 1 - X_{V_1}(t) - X_{V_2}(t) \quad (44)$$

$$DTG (\%/min)(t) = -\frac{d(X_{V_1} + X_{V_2})}{dt} = k_4X_B(t) + k_2X_A(t) \quad (45)$$

Donc, il est possible de calculer la TG et la DTG au cours du temps en résolvant les équations différentielles pour un ensemble de paramètres cinétiques donnés et les conditions initiales du système :

$$\begin{cases} X_A(0) = 1 \\ \forall \text{ compDT} \in \{B, C, V_1, V_2\} \quad X_{\text{compDT}} = 0 \end{cases}$$

Un outil en langage python a été développé pour évaluer les paramètres cinétiques du modèle présenté plus haut. Son algorithme est résumé ci-dessous.

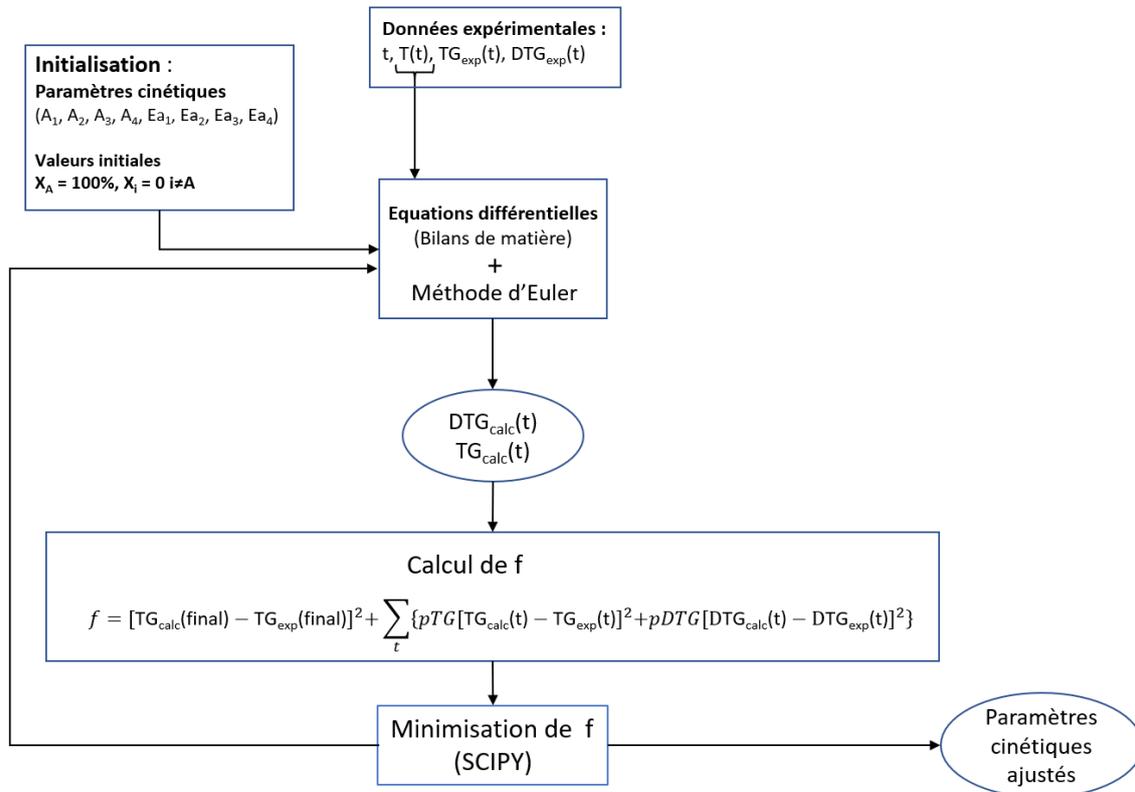


Figure 14 Algorithme d'ajustement des paramètres cinétiques. Torréfaction sèche.

À partir des valeurs initiales de fraction massique et du profil expérimental de température, les équations (40)-(43) peuvent être intégrés par la méthode d'Euler explicite en utilisant le pas d'intégration égale à l'intervalle d'enregistrement de l'ATG (30 secondes). Ensuite, le TG et le DTG au cours du temps sont calculés (équations (44) et (45)).

L'ajustement de paramètres cinétiques est réalisé par la méthode des moindres carrés en utilisant les valeurs :

- Des TGs expérimentaux et calculés ;
- Des DTGs expérimentaux et calculés ;
- De η_m^{solide} expérimental et calculé.

$$f = [\eta_{m,calc}^{solide} - \eta_{m,exp}^{solide}]^2 + \sum_t \{pTG[TG_{calc}(t) - TG_{exp}(t)]^2 + pDTG[DTG_{calc}(t) - DTG_{exp}(t)]^2\} \quad (46)$$

En somme, il est souhaité qu'en minimisant f les données de DTG et TG calculées collent au mieux avec celles obtenues expérimentalement et qu'en plus, la valeur de η_m^{solide} calculé soit proche à celle expérimentale.

Des facteurs multiplicatifs pondérateurs ($pDTG$ et pTG) ont été introduits en raison de l'ordre de grandeur des variables et selon la distribution des points expérimentaux.

Concernant le DTG par exemple (voir Figure 12), la plupart des points expérimentaux possèdent une valeur de perte de masse entre 0 et 2%/min, alors l'ajustement des paramètres cinétiques favorisera surtout la représentation de ces points. Pour avoir des paramètres cinétiques qui caractérisent bien les valeurs de DTG

$$Si - DTG_{exp} > 2 \text{ \%/minute} \quad pDTG = 20 \quad (47)$$

$$Si - DTG_{exp} < 2 \text{ \%/minute} \quad pDTG = 1 \quad (48)$$

supérieur à 2%/min, des poids différents ont été attribués pour $pDTG$ selon la valeur de DTG expérimentale.

Une procédure similaire a été adoptée pour déterminer le facteur de pondération des données de TG ($pTG = 0.2$).

Les données expérimentales utilisées pour l'ajustement des paramètres cinétiques ont été celles des expériences à 250°C et 60 min, 300°C et 60 min et 275°C et 22 min. Ce choix a été fait à partir de l'observation des courbes de DTG et TG (Figure 12) qui démontrent la répétabilité des expériences pour une même température, que ce soit à 15 minutes ou à 60 minutes.

Finalement, les paramètres cinétiques calculés sont présentés ci-dessous (Tableau 24) ainsi que les valeurs des constantes cinétiques pour les trois niveaux de température.

Tableau 24 Paramètres cinétiques ajustés pour la torréfaction sèche – Modèle de Di Blasi et Lanzetta. Torréfaction sèche.

Réaction	Facteur pré-exponentiel (min ⁻¹)	Énergie d'activation (J/mol)	Constante cinétique à 250°C (min ⁻¹)	Constante cinétique à 275°C (min ⁻¹)	Constante cinétique à 300°C (min ⁻¹)
1	1,21E-01	1,00E+03	9,58E-02	9,68E-02	9,77E-02
2	1,19E+05	6,62E+04	2,89E-02	5,78E-02	1,09E-01
3	1,04E+00	3,28E+04	5,51E-04	7,77E-04	1,06E-03
4	4,57E+04	7,90E+04	5,87E-04	1,34E-03	2,86E-03

L'analyse des valeurs des constantes cinétiques pour les trois températures permet de conclure que la constante cinétique k_1 varie très peu avec la température compte tenu de la faible énergie d'activation qui lui est associée. En outre les réactions 3 et 4 possèdent des faibles constantes cinétiques par rapport aux réactions 1 et 2.

Ci-après, les valeurs de TG, DTG et η_m^{solide} calculées par le modèle cinétique sont comparées avec celles obtenus expérimentalement.

Tableau 25 Valeurs de rendements massiques expérimentaux et calculés à partir du modèle cinétique après ajustement des paramètres. Torréfaction sèche.

Température (°C)	Temps (min)	η_m^{solide} Exp. (%)	η_m^{solide} Calc. (%)	Écart relatif (%)
250	15	88,91 ± 0,62	87,28	1,84
250	60	83,14 ± 0,77	82,27	1,04
275	22	77,29 ± 1,16	76,42	1,12
300	15	66,34 ± 1,30	69,80	5,21
300	60	59,56 ± 1,77	60,31	1,26

Considérant l'ensemble des points expérimentaux, l'erreur maximale pour la prédiction du rendement solide (η_m^{solide}) a été de 5,21% pour l'essai à 300°C et 15 min. Il est donc raisonnable d'admettre une bonne performance de prédiction de cette variable à partir du modèle cinétique dans l'intervalle investigué pour la torréfaction sèche, soit entre 250 et 300°C et pour de temps de torréfaction de 15 à 60 min.

Afin d'évaluer aussi la précision du modèle sur le calcul de DTG, les courbes calculées et les données expérimentales sont affichées dans la figure ci-dessous, aussi que le coefficient de corrélation (R^2) :

D'après les courbes de DTG (Figure 15), il est observé que les coefficients de détermination (R^2) sont supérieurs à 0,846. Par contre, même avec l'ajout de facteurs de pondération sur la valeur de DTG > 2%/min, la courbe de DTG modélisée ne parvient pas à bien prédire les valeurs de DTG supérieures à 3 %/min.

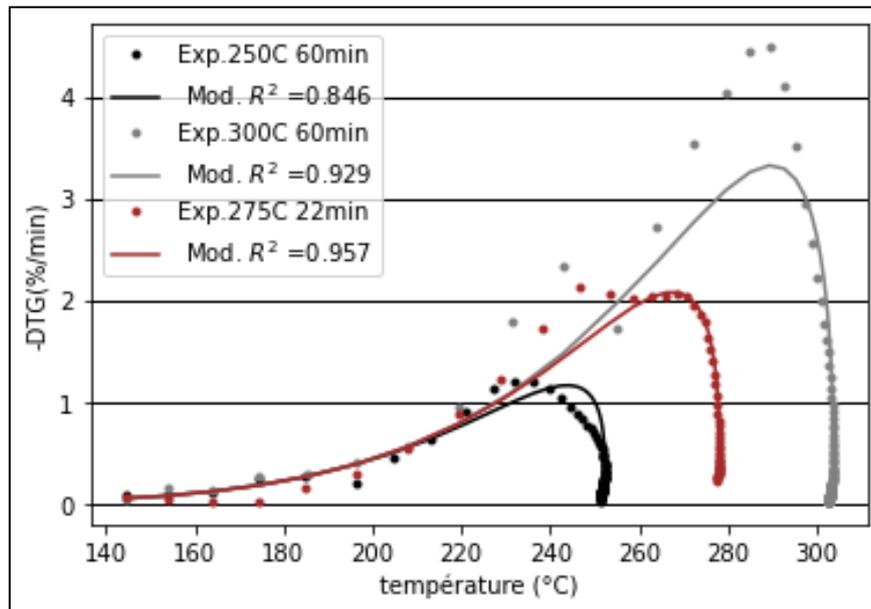


Figure 15 Courbes DTG expérimentale et calculée à partir du modèle cinétique après ajustement des paramètres. Torréfaction sèche.

Sur les courbes de TG (Figure 16), les erreurs de prédiction observées sur les courbes de DTG se retrouvent sur les courbes de TG. En effet, les TG numériques sont souvent supérieures aux valeurs expérimentales pour les températures comprises entre 260°C et 300°C. Néanmoins, il est possible d'affirmer que le comportement de la variation de la masse de l'échantillon pendant la torréfaction est globalement bien décrit ($R^2 > 0.881$) par le modèle cinétique.

Ce modèle cinétique a été intégré dans l'outil d'optimisation afin d'ajouter les conditions opératoires de cette brique technologiques en tant que variables d'optimisations de la chaîne de prétraitement. Les conditions opératoires de la torréfaction ont une influence remarquable sur le rendement massique, mais aussi sur son rendement énergétique. Ce dernier n'a pas été mesurée lors de nos études expérimentale, il est donc nécessaire de développer une corrélation entre le

rendement énergétique et le rendement solide. Cela est précisément l'objet du paragraphe suivant.

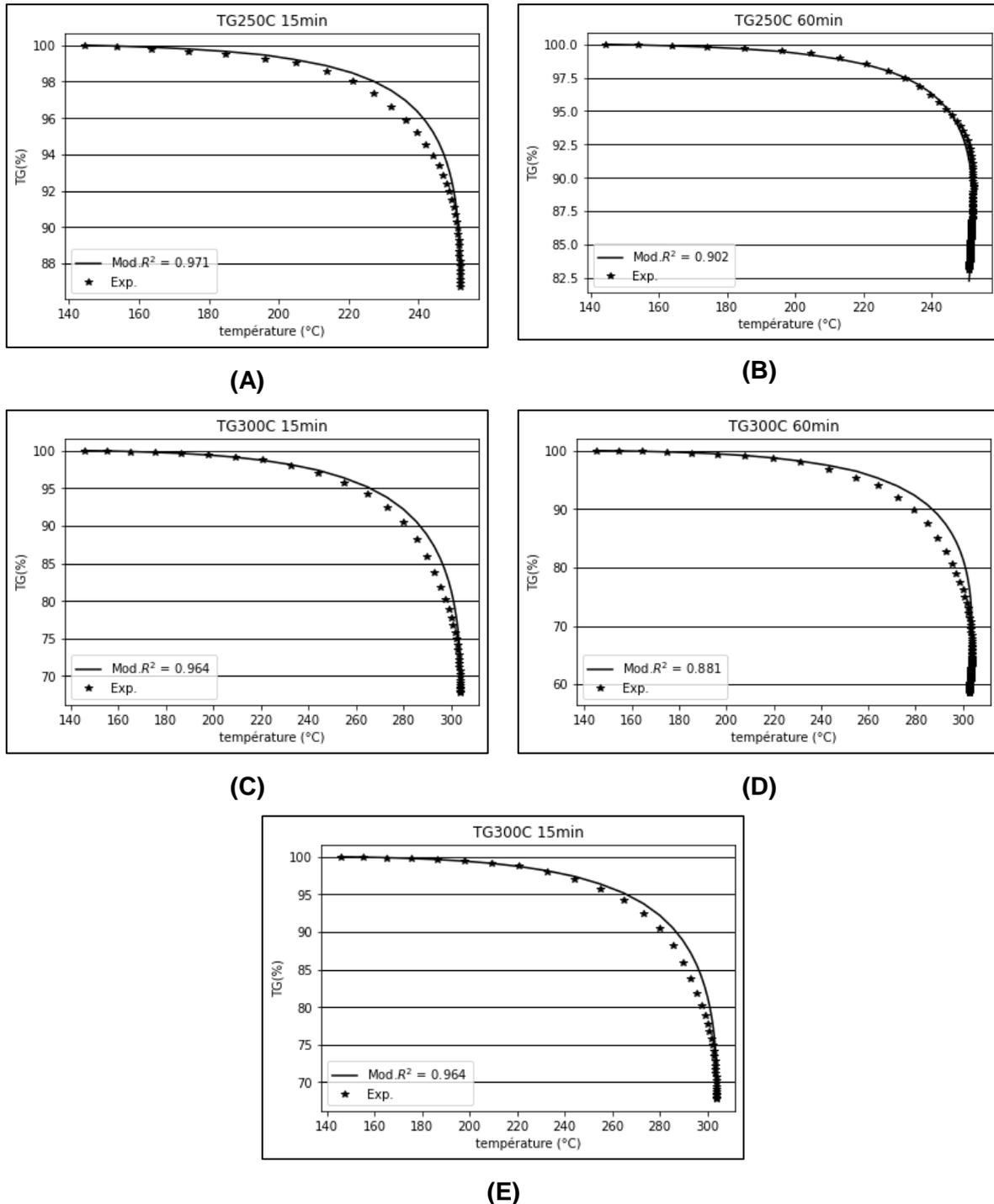


Figure 16 Courbes TG expérimentale et calculée à partir du modèle cinétique après ajustement des paramètres. (A) – 250 °C et 15 min, (B) – 250 °C et 30 min, (C) – 300 °C et 15 min, (D) – 300 °C et 60 min et (E) – 275 °C et 22 min. Torrification sèche

3.1.1.3.2 Rendement énergétique

Cette section est consacrée à la description d'une méthodologie de calcul développée lors de ces travaux pour estimer le rendement énergétique de la torréfaction sèche.

Pour calculer le rendement énergétique (tel que défini dans l'équation (2)), il est nécessaire de connaître les valeurs de η_m^{org} et des PCS de la biomasse avant et après l'opération. En utilisant l'équation(25) et le fait que le rendement de cendres lors de la torréfaction sèche égal à 100% (Q. V. Bach & Skreiberg, 2016a), on déduit la valeur du rendement en matière organique η_m^{org} directement à partir du rendement global en solide η_m^{solide} et de la composition initiale de la biomasse en cendres en base sèche ($x_0^{cen,bs}$) à partir de l'équation :

$$\eta_m^{org} = \frac{\eta_m^{solide} - x_0^{cen,bs}}{1 - x_0^{cen,bs}} \quad (49)$$

Il reste donc à déterminer le PCS de la biomasse après la torréfaction sèche. Pour réaliser cette estimation, plusieurs corrélations à partir de la composition de la biomasse sont disponibles dans littérature. Ici, nous allons utiliser une corrélation qui utilise la composition élémentaire (fractions en base sèche et hors cendres) de la biomasse (équation ci-dessous).

$$PCS(MJ/kg) = -1,3675 + 0,3137 \cdot \%C + 0,7009 \cdot \%H + 0,0318 \cdot \%O^* \quad (50)$$

(Sheng & Azevedo, 2005)

Le PCS de la biomasse à l'entrée de la brique technologique est bien une donnée connue. Néanmoins, afin d'essayer de réduire les erreurs d'estimation sur le PCS, au lieu de calculer seulement le PCS final, le PCS initial sera aussi estimé par la même corrélation à partir de la composition d'entrée. Ainsi, nous espérons que l'erreur sur l'estimation du PCS final est plus élevée que celle du rapport $\frac{PCS_{final}}{PCS_{initial}}$.

Néanmoins, si la simplification initiale « les rendements massiques des constituants dans l'analyse ultime et biochimique égaux à celui de la matière organique » est gardée pour la torréfaction sèche, il ne serait pas possible de calculer un PCS différent de celui initial car la composition élémentaire ne change pas entre la biomasse en entrée et en sortie de la brique technologique.

Aussi, pour lever cette simplification par rapport à l'analyse élémentaire, un bilan de matière sur les éléments sera établi en supposant une composition type pour les gaz dégagés lors de la torréfaction sèche (Tableau 26) et, en considérant, qu'en sortie de cette opération unitaire, nous avons la biomasse torréfiée (appelée condition finale de la biomasse) et ce gaz libéré.

Tableau 26 Composition type du gaz de torréfaction (adapté de Casajus, 2010, en soutirant l'eau éliminée par le séchage).

Composés	Fraction molaire
H ₂ O	0,930
CO ₂	0,044
CO	0,008
Acide Acétique	0,018

La manipulation des bilans atomique pour exprimer la composition élémentaire en fonction de la composition élémentaire du gaz (x_{gaz}^{ult}) et du rendement massique de la matière organique est présentée ci-dessous :

Bilan de matière élémentaire :

$$\forall ult \in \{C, H, O, N, S\} \quad \dot{m}_0^{org} \cdot x_0^{ult} = \dot{m}_f^{org} \cdot x_f^{ult} + \dot{m}_{gaz} \cdot x_{gaz}^{ult} \quad (51)$$

Bilan de matière total :

$$\dot{m}_0^{org} = \dot{m}_f^{org} + \dot{m}_{gaz} \quad (52)$$

Démonstration :

$$52/\dot{m}_{org}^0 \quad \frac{\dot{m}_{gaz}}{\dot{m}_0^{org}} = 1 - \eta_m^{org} \quad (53)$$

$$51/\dot{m}_{org}^0 \quad x_0^{ult} = \eta_m^{org} x_f^{ult} + \frac{\dot{m}_{gaz}}{\dot{m}_0^{org}} x_{gaz}^{ult} \quad (54)$$

$$53 \rightarrow 54 \quad x_0^{ult} = \eta_m^{org} x_f^{ult} + (1 - \eta_m^{org}) x_{gaz}^{ult} \quad (55)$$

$$x_f^{ult} = \frac{x_0^{ult} - (1 - \eta_m^{org}) x_{gaz}^{ult}}{\eta_m^{org}} \quad (56)$$

Lorsque la composition élémentaire de la biomasse après torréfaction est calculée, il est possible de d'utiliser la corrélation pour déterminer son PCS et, finalement, le rendement énergétique peut être estimé.

À titre de validation, les valeurs de η_E calculées en appliquant cette méthodologie ont été confrontées avec les données expérimentales reportées dans la littérature pour la torréfaction sèche de la *Chlorella Vulgaris* ESP. 31 (W. H. Chen, Huang, Chang, & Chen, 2015). Dans cet article, plusieurs conditions opératoires de torréfaction sèche ont été étudiées et, parmi les données obtenues, nous retrouvons les rendements massiques et énergétiques. La figure ci-dessous illustre les valeurs expérimentales et calculées du rendement énergétique (η_E) à partir du rendement en matière organique (η_m^{org}) ainsi que le coefficient de corrélation R^2 du modèle.

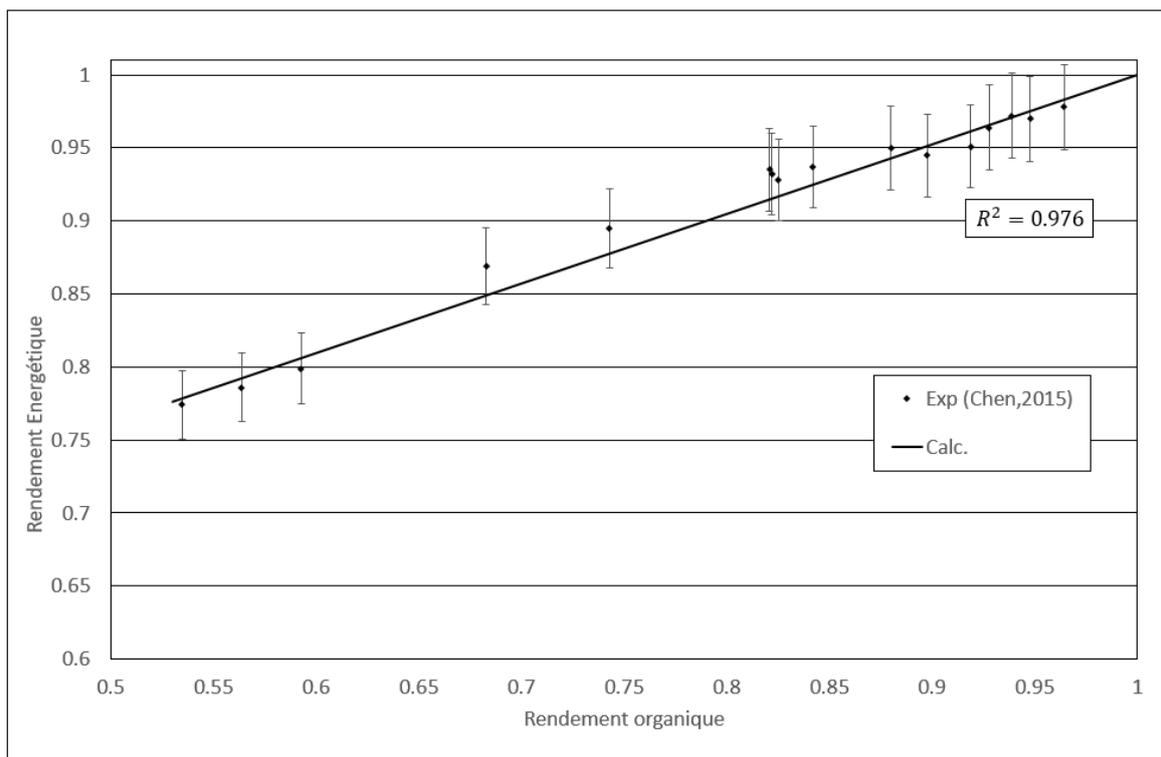


Figure 17 Rendement énergétique en fonction du rendement de matière organique. Modèle vs données expérimentales (W. H. Chen, Huang, Chang, & Chen, 2015). Torréfaction sèche.

La figure ci-dessus présente le rendement énergétique de la torréfaction en fonction du rendement massique correspondant à la matière organique. Les valeurs ont été extraites de l'article de référence et comparées avec celles obtenues grâce à la méthodologie proposée.

De manière générale, les erreurs relatives sont inférieures à 3% (barre d'erreur sur les données expérimentales) et le coefficient de corrélation vaut 0,976. Ces deux facteurs permettent de conclure que cette méthodologie de calcul estime suffisamment bien le rendement énergétique de la torréfaction sèche avec l'exemple d'une biomasse

algale. Ce modèle de rendement énergétique sera donc combiné avec celui du calcul de rendement η_m^{solide} par le modèle cinétique.

Néanmoins, une limitation est identifiée dans cette méthodologie pour des faibles valeurs de rendement organique car la composition élémentaire finale de la biomasse (x_f^{ult}) peut avoir des fractions négatives, cas où $(1 - \eta_m^{org})x_{gaz}^{ult} > x_0^{ult}$. Dans l'exemple utilisé pour la validation, la valeur critique de η_m^{org} était de 0,52, et à partir de ce point la composition de la biomasse finale en termes d'oxygène (x_f^O) devenait négative. Cette limitation doit être envisagée pour éviter des résultats qui n'ont pas de sens physique, ceci peut être fait en imposant des contraintes sur les valeurs minimales de η_m^{org} ou de x_f^{ult} (voir équations ci-dessous).

$$\forall ult \in \{C, H, O, N, S\} \quad \eta_m^{org} > 1 - \frac{x_0^{ult}}{x_{gaz}^{ult}} \quad (57)$$

$$\forall ult \in \{C, H, O, N, S\} \quad x_f^{ult} > 0 \quad (58)$$

3.1.1.4 Séchage thermique

Pour cette opération, il sera supposé que les rendements massiques en cendres et en matière organique sont égaux à 100 %, conformément aux résultats de la littérature , (Weschler et al., 2014). Aussi, il sera supposé que le séchage ne modifie pas la valeur du pouvoir calorifique de la biomasse ce qui revient à considérer, en intégrant l'hypothèse précédente, que son rendement énergétique est également de 100%.

Dans un premier temps, et afin de saturer le degré de liberté du système, il sera spécifié que l'humidité résultant de l'opération est fixée à 10 %.

$$x_{BM_f}^{hum} = 0,1 \quad (59)$$

Néanmoins, pour l'étude d'optimisation globale de la chaîne de valorisation (voir paragraphes ultérieurs) cette spécification sera levée et cette valeur de l'humidité finale de la biomasse après séchage sera considérée comme une variable d'optimisation à part entière.

En ce qui concerne la consommation énergétique de l'opération, elle peut être évaluée en considérant la quantité d'énergie pour passer l'eau d'humidité de sa température initiale à sa température d'évaporation, et à son évaporation. Classiquement, la littérature propose une valeur (k_{TD}) de 792 kWh par tonne d'eau évaporée.

$$\frac{Q_{TD}}{(\dot{m}_{BM_0} \cdot x_{BM_0}^{hum} - \dot{m}_{BM_f} \cdot x_{BM_f}^{hum})} = k_{TD} \quad (60)$$

Conformément à ce qui a été expliqué dans le cas de la torréfaction sèche, aucune utilité n'est considérée pour cette opération.

$$\dot{m}_{U_{TD}} = 0 \quad (61)$$

$$\forall \text{ composé} \quad x_{U_{TD}}^{\text{composé}} = 0 \quad (62)$$

3.1.1.5 Filtration

Les travaux effectués par Wechsler et son équipe sur un filtre presse à chambre ont été utilisés comme source de données pour cette brique technologique (Wechsler et al., 2014). Ainsi, les rendements en matière organique et en cendres ont été imposés à 89%. Par ailleurs, étant donné que le processus de filtration est principalement de nature physique, nous supposons également que le pouvoir calorifique de la matière organique (biomasse sèche et exempte de cendres) n'est pas altéré par cette opération. Ainsi, le rendement énergétique correspond au rendement en matière organique.

Par ailleurs cette opération ne nécessite pas d'utilité (équations (63) et (64)) et conformément aux travaux cités plus haut, il sera supposé que l'humidité de la biomasse résultant de l'opération est de 73% (équation (65)). Enfin, pour ce qui est de la consommation énergétique, les valeurs retenues sont celles de la littérature ($k_{PF} = 0,88$ kWh par tonne de biomasse humide) à traiter (Wechsler et al., 2014).

$$\dot{m}_{UPF} = 0 \quad (63)$$

$$\forall \text{ composé} \quad x_{UPF}^{\text{composé}} = 0 \quad (64)$$

$$x_{BM_f}^{\text{hum}} = 0,73 \quad (65)$$

$$\frac{Q_{PF}}{\dot{m}_{BM_0}} = k_{PF} \quad (66)$$

3.1.1.6 Synthèse

Les tableaux suivants proposent une synthèse des paramètres utilisés pour représenter les différentes opérations de prétraitement et calculer l'ensemble des 41 inconnues qui sont associées à chacune d'entre elles. Le premier tableau (Tableau 27) a été construit à partir des données extraites de la littérature tandis que, sur le deuxième tableau, les modifications apportés à l'issue des études expérimentales sont présentées.

Tableau 27 Rendements massiques et énergétiques des opérations unitaires de prétraitement, leurs consommations énergétiques, spécifications et courant d'utilité. Données de la littérature.

Opérations unitaires	Acronyme	Utilités	η_m^{org}	η_E	η_m^{cen}	Spécifications	Consommation Énergétique (Q_{BT})
Lavage à l'eau	WW	Eau ($x_U^{hum} = 1$) $R = 20$	93,97%	97,40%	74,52%	$x_S^{hum} = 0,00^a$	40,64 kWh/t d'utilité
Lavage à l'acide	AW	HCl(5%) ² ($x_U^{hum} = 1$) $R = 10$	77,89%	88,00%	51,88%	$x_S^{hum} = 0,00^a$	40,64 kWh/t d'utilité
Torréfaction humide	WT	-	63,30%	69,00%	48,90%	$x_S^{hum} = 0,00^a$	158,48 kWh/t de BM_0
Filtration	PF	-	89,00%	89,00%	η_m^{orga}	$x_{BM_f}^{hum} = 0,73$	0,88 kWh/t de BM_0
Séchage thermique	TD	-	100,00%	100,00%	η_m^{orga}	$x_{BM_f}^{hum} = 0,10$	792 kWh/t de
Torréfaction sèche	DT	-	82,50%	92,80%	100,00% ^a	$x_{BM_f}^{hum} = 0,00^a$	187,4 kWh/t de BM_0

^a – Valeur supposée

Tableau 28 Rendements massiques et énergétiques des opérations unitaires de prétraitement, leurs consommations énergétiques, spécifications et courant d'utilité. À l'issue des études expérimentales.

Opérations unitaires	Acronyme	Utilités	η_m^{org}	η_E	η_m^{cen}	Spécifications	Consommation Énergétique (Q_{BT})
Lavage à l'eau ^b	WW	Eau ($x_U^{hum} = 1$) $R_{S-M} = 10$	69,53%	80,30% ^e	63,82%	$x_S^{hum} = 0,00^a$	Eq. (18) ^b
Lavage à l'acide	AW	HCl(0,1M) ² ($x_U^{hum} = 1$) $R_{S-M} = 10$	78,04%	85,80% ^e	40,27%	$x_S^{hum} = 0,00^a$	Eq. (18) ^c
Torréfaction sèche	DT	-	$f(T_{DT}, t_{SDT})$	$f(T_{DT}, t_{SDT}, x_0^{ult})$	100,00% ^a	$x_{BM_f}^{hum} = 0,00^a$	Eq. (32)

^a – Valeur supposée

^b – conditions du lavage à l'eau (30°C, 30min,)

^c - conditions du lavage à l'acide (30°C, 30min, 0,1M)

^e - Valeur estimée

3.1.1.7 Analyse Économique

Les travaux à caractère économique menés dans cette thèse ne constituent qu'une première approche visant à illustrer la possibilité d'utiliser l'outil d'optimisation de la chaîne de valorisation avec un objectif économique. Nous nous restreindrons donc à utiliser des méthodes de la littérature permettant d'estimer les dépenses de fonctionnement (*OPerational EXpenditures*) et d'investissement (*Capital EXpenditures*), ainsi qu'une estimation des prix de ventes des produits potentiels de la valorisation. Une analyse plus détaillée incluant une étude économique plus approfondie sort du cadre de nos compétences et de ce travail.

3.1.1.7.1 CAPEX

Pour la plupart des briques technologies de prétraitement, le coût d'investissement a été déterminée grâce à la méthode de « Pré-estimation » proposée par Chauvel (Chauvel, 2003).

Le principe de cette méthode, repose sur le principe que le prix réel d'un équipement est donné par un prix de base corrigé (voir équation ci-dessous), entre autres, par des facteurs caractéristiques des matériaux utilisés, de la pression, de la température de travail et de la configuration de l'appareil. Le prix de base est déterminé graphiquement selon des caractéristiques de l'équipement comme sa capacité, son diamètre, sa surface, son type etc.

$$\text{prix corrigé} = \text{prix de base} \cdot f_{mat} \cdot f_P \cdot f_T \dots \quad (67)$$

Ainsi, l'application de la méthode requiert en premier lieu que quelques éléments de nature et de matière permettent de mieux caractériser ces briques technologiques (Tableau 29).

Tableau 29 Opérations unitaires, équipements, matériaux et temps de passages pour détermination du CAPEX.

Opérations unitaires	Équipements et Matériaux	Temps de passage (h)
Lavage à l'eau	Cuve de stockage (Acier au carbone) Agitateur turbine (Acier 304)	1
Lavage à l'acide	Cuve de stockage (Acier au carbone avec couche de caoutchouc) Agitateur turbine (Acier 304 avec couche de caoutchouc)	1
Torréfaction humide	Réacteur agité à 6 bar (Monel – Alliage de Nickel et cuivre avec d'autres éléments (Fer, carbone, manganèse, silicium etc) en plus faible quantités)	0,625
Filtration	Filtre presse à cadre (Acier carbone)	-
Séchage thermique	Séchoir rotatif sous vide (Acier carbone)	0,25

En ce qui concerne la torrefaction sèche, le cout d'investissement a directement été évalué à partir de données spécifiques de la littérature (Lokmit et al., 2023). Un taux de change euro-dollar de 1,066 a été utilisé (Insee, 2022). Cette expression a été employée pour concevoir un modèle linéaire entre le capex et la capacité de cette brique technologique.

$$Capex(€2022) = 5\,117\,489 \left(\frac{capacité(t/h)}{2\,t/h} \right)^{0.67} \quad (68)$$

Finalement, pour interpréter graphiquement le prix de base, il est nécessaire de déterminer la capacité des équipements ou leurs surfaces, ainsi que la puissance des agitateurs. Ces valeurs ont été estimées en fonction du débit d'algue (0,05 t/h – 0,416 t/h base humide), du débit d'entrants secondaires (eau et acide de lavage) et du temps de moyen passage dans l'équipement (Tableau 29).

Lorsque le prix de base est obtenu, les facteurs correctifs sont utilisés pour calculer le prix réel et ce prix est mis à jour en utilisant le CEPCI (*Chemical*

Engineering's Plant Cost Index) de l'année des données (2000) et celui de l'année en cours (2022).

Tableau 31 CEPCI de l'année 2000 et 2022 pour la mise à jour des CAPEX.

Année	CEPCI
2000	En moyenne, 376
2022	En moyenne, 813

Cette démarche (illustrée au paragraphe 3.1.1.7.3) a été réalisée pour chaque brique technologique de prétraitement en utilisant différentes valeurs de débit. Ainsi il a été possible de construire un modèle linéaire entre les prix des équipements et leur capacité/débit volumique d'entrée correspondant aux débits de biomasse à traiter (Tableau ci-dessous).

Tableau 30 Modèle linéaire des prix des équipements, y -prix en €2022, x - capacité ($m^3 \cdot m^3/h$).

Opérations unitaires	Modèle	Limites de capacité(m^3)
Lavage à l'eau	$y = 6099x + 53915$	0,5-18
Lavage à l'acide	$y = 9647x + 65548$	0,6-5
Torréfaction humide	$y = 72530x + 59948$	0,15-1,3
Filtration*	$y = 417354x + 33104$	0,27-2,3*
Séchage thermique	$y = 94820x + 77393$	0,017-0,14
Torréfaction sèche	$y = 7191288x + 697647$	0,05-0,44

Au prix total des équipements, 20% du capex sera ajouté pour la construction et le démarrage, 5% pour les taxes, assurances et maintenance (Lokmit et al., 2023) et 10% pour l'instrumentation (Chauvel, 2003). Ce prix final est exprimé en € TTC.

3.1.1.7.2 OPEX

Dans ces travaux, les coûts opératoires seront représentés à partir de trois types de coûts : Alimentation ; Électricité ; Opérateurs (détaillés ci-dessous). Dans le cadre de cette thèse, une différence est effectuée pour le calcul de l'OPEX lié à la consommation énergétique sous forme de chaleur (obtenue par combustion de gaz) ou d'électricité. Plus précisément, les opérations unitaires utilisant de la chaleur sont

le séchage thermique et la torréfaction sèche tandis que de l'électricité est consommée lors des lavages (par résistance), torréfaction humide (par résistance) et filtration.

- Alimentation :
 - Coût des algues cultivées 0,57€ TTC/kg de biomasse sèche. Ce coût correspond à celui d'une production de micro-algues en bassin ouvert (Slade & Bauen, 2013) ;
 - Coût des algues vertes ramassées 1,3€ TTC/tonne en base humide (Chambre régionale des comptes Bretagne, 2020) ;
 - Prix de de l'eau, 1,16€ TTC/m³ (*Société Eau de la Métropole Européenne de Lille-Iléo*, 2023);
 - Prix de la solution acide, 0,153€ TTC /l HCl à 1M (Acide HCl 32% en masse dilué) (*ARCANE Industries SA*, 2023).
- Électricité : Achetée à 0,225 € TTC/kWh (*Insee Focus - 290*, 2023) ;
- Chaleur : Achetée à 0,078 € TTC/kWh, prix du gaz naturel (Ministère de la transition écologique et de la cohésion des territoires, 2022) ;
- Opérateurs : 32€ TTC/h (Coût employeur) (*Insee Focus - 283*, 2023).

En première approximation, le nombre d'heure de travail des opérateurs (NHTO) est estimé à partir de l'expression ci-dessous en considérant un bon niveau d'instrumentation pour les équipements (Chauvel, 2003) :

$$\frac{NHTO (h)}{\text{tonne de produit}} = 10 \frac{\text{Nombre d'opérations unitaires}}{(\text{capacité en tonne/jour})^{0.78}} \quad (69)$$

Ainsi, l'OPEX total en euro TTC par jour est calculé par :

$$Coût_o(€/j) = NHTO(h/j) \cdot Coût\ opérateurs(€/h) \quad (70)$$

$$Coût_A(€/j) = Prix\ d'algue(€/kg) \cdot masse\ d'algue(kg/j) \quad (71)$$

$$Coût_{Eau}(€/j) = Prix\ de\ l'eau(€/m^3) \cdot consommation\ d'eau\ (m^3/j) \quad (72)$$

$$Coût_{Acide}(€/j) = Prix\ de\ l'acide(€/L) \cdot consommation\ d'acide\ (L/j) \quad (73)$$

$$Coût_{\acute{e}lec.}(€/j) = Prix\ \acute{e}lec.\ (€/kWh) \sum_{ST}^{nb\ \acute{e}tapes} consommation\ \acute{e}lec_{ST}(kWh/j) \quad (74)$$

$$Coût_{chaleur.}(€/j) = Prix\ du\ gaz(€/kWh) \sum_{ST}^{nb\ \acute{e}tapes} consommation\ chaleur_{ST}(kWh/j) \quad (75)$$

$$OPEX(€/j) = Coût_{Eau}(€/j) + Coût_{Acide}(€/j) + Coût_{\acute{e}lec.}(€/j) + Coût_{chaleur.}(€/j) \quad (76)$$

3.1.1.7.3 Évaluation économique – Opérations unitaires de prétraitement

Pour illustrer l'évaluation économique de briques technologique en prétraitement, un débit fictif de 288 kg/h (en matière sèche-MS) de biomasse algale a été utilisé comme référence pour l'alimentation de l'opération unitaire. L'évaluation est réalisée pour les opérations de lavage à l'acide (similaire, d'un point de vue économique, aux opérations de torréfaction humide et lavage à l'eau), filtration, séchage et torréfaction sèche.

Pour le lavage acide, nous allons, en premier lieu utiliser l'équation (14) pour calculer le débit d'acide nécessaire. À partir de ce débit, du débit initial de biomasse du temps de passage et du temps de lavage (Tableau 29), il est possible de calculer le volume de la cuve de lavage, (en assimilant la masse volumique du mélange solution acide / biomasse à celle de l'eau). Le volume calculé est ensuite utilisé pour déterminer graphiquement (Chauvel, 2003) le prix de base de la cuve, la puissance et le prix de l'agitateur. En termes d'OPEX, la consommation en acide et la consommation énergétique (Tableau 27) vont être pris en compte. L'application numérique de cet exemple est présentée au sein du tableau ci-dessous :

Tableau 32 Données du le lavage à l'acide. Évaluation économique.

Donnée	Valeur
Débit de biomasse algale (kg/h MS)	288
Débit de solution acide pour le lavage (kg/h)	2 880
Consommation énergétique (kW)	117

Tableau 33 CAPEX - lavage à l'acide. Évaluation économique.

Variable	Valeur
Capacité de la cuve de lavage (m ³)	3,17
Prix de base/corrigé de la cuve (€ 2000)	6 500 / 9 750 (facteur du matériau =1,5)
Puissance de l'agitateur (hp)	9,13
Prix de base/corrigé de l'agitateur (€ 2000)	27 878 / 34 847 (facteur du matériau =1,25)
CAPEX Total (€ 2022 TTC)	130 179

Tableau 34 OPEX - lavage à l'acide. Évaluation économique.

Variable	Valeur
Coût de l'acide (€ 2022 TTC/j)	10 575,35
Coût de l'électricité (€2022 TTC/j)	631,8
OPEX Total (€ 2022 TTC)	11 207,36

Concernant la filtration, l'évaluation économique est un peu plus compliquée car le rapport capacité/surface filtrante est très spécifique aux constructeurs. Ainsi la généralisation de ce paramètre n'est pas possible. Lors de nos études, nous avons fixé une capacité de filtration, en m² de surface filtrante par m³/h de solution à filtrer, arbitrairement à 200 dans l'intervalle trouvée dans littérature (Lenntech, 2023). À partir de ce paramètre, il est donc possible d'estimer la surface filtrante et, par conséquent, lire graphiquement le coût du filtre associé.

En plus, du débit de biomasse algale en termes de matière sèche, il est aussi nécessaire de fournir l'humidité de l'entrée de biomasse pour réaliser l'évaluation économique pour le filtre presse. Une valeur d'humidité supérieure à 80% pour la biomasse entrant dans le filtre presse est cohérente puisque l'humidité de sortie est fixée à 73% (Tableau 27). Une humidité initiale de 90% sera donc fixée pour l'entrée de biomasse. Les coûts opératoires de la filtration sont donc résumés au coût de l'électricité estimé à partir de la consommation énergétique de cette opération unitaire (Tableau 27). Les résultats d'évaluation économique pour cette brique technologique sont présentés au sein des tableaux suivants :

Tableau 35 Données de la filtration. Évaluation économique.

Donnée	Valeur
Débit de biomasse algale (kg/h MS)	288
Débit de biomasse algale (kg/h base humide)	2 880
Consommation énergétique (kW)	2,53

Tableau 36 CAPEX - Filtration. Évaluation économique.

Variable	Valeur
Surface filtrante (m ²)	576
Prix de base/corrigé du filtre (€ 2000)	571 200 ^{ext} (facteur du matériau =1)
CAPEX Total (€ 2022 TTC)	1 667 341

ext – Valeur extrapolée du graphique

Tableau 37 OPEX - Filtration. Évaluation économique.

Variable	Valeur
OPEX Total - Coût de l'électricité (€2022 TTC/j)	13,66

Pour le séchage thermique, le coût de l'équipement dépend aussi de sa surface (surface de chauffe), néanmoins, contrairement au cas de la filtration, le rapport surface/capacité est trouvé dans la littérature selon le type de séchoir (Chauvel, 2003) (voir tableau ci-dessous).

Tableau 38 Capacités et surface de chauffes pour séchoir rotatif (Chauvel, 2003).

Capacité (m ³)	Surface de chauffe (m ²)
0,1	2
0,3	4
1,5	16,5
3,5	30
6,5	50
8	60

L'OPEX du séchage thermique concerne la consommation énergétique sous la forme de chaleur estimée selon la quantité d'eau éliminée lors de l'opération. De façon similaire au cas de la filtration, l'humidité de la biomasse brute est aussi une donnée indispensable pour l'étude économique, ainsi, la même teneur (90%) que dans le cas de la filtration est adoptée. Le capex total de l'opération unitaire de séchage est développé ci-dessous :

Tableau 39 Données du séchage thermique. Évaluation économique.

Donnée	Valeur
Débit de biomasse algale (kg/h MS)	288
Débit de biomasse algale (kg/h base humide)	2 880
Débit d'eau éliminée (kg/h)	2560
Consommation énergétique (kW)	2028

Tableau 40 CAPEX - Séchage thermique. Évaluation économique.

Variable	Valeur
Capacité (m ³)	0,72
Surface de chauffe (m ²) (interpolation)	8,4
Prix de base/corrigé du séchoir (€ 2000)	60 000 / 39 000 (facteur du matériau =0,65)
CAPEX Total (€ 2022 TTC)	175 140

Tableau 41 OPEX - Séchage Thermique. Évaluation économique.

Variable	Valeur
OPEX Total - Coût de la chaleur (€2022 TTC/j)	3796,41

Pour l'évaluation économique de la torréfaction sèche, celle-ci est réalisée par le biais d'une corrélation explicite entre prix de l'équipement et sa capacité (équation (68)) issue de la littérature. En ce qui concerne les coûts opératoires, ils sont estimés au regard de la consommation énergétique associée (Tableau 27). Pour le débit d'exemple en matière sèche et avec une humidité égale à 10% pour la biomasse entrante, le CAPEX et l'OPEX sont présentés au tableau ci-dessous :

Tableau 42 Données de la torréfaction sèche. Évaluation économique.

Donnée	Valeur
Débit de biomasse algale (kg/h MS)	288
Débit de biomasse algale (kg/h base humide)	320
Consommation énergétique (kW)	59,97

Tableau 43 CAPEX - Torréfaction sèche. Évaluation économique.

Variable	Valeur
CAPEX Total (€ 2022 TTC)	1 885 790

Tableau 44 OPEX - Torréfaction sèche. Évaluation économique.

Variable	Valeur
OPEX Total - Coût de la chaleur (€2022 TTC/j)	112,3

Pour compléter ces illustrations d'évaluation économique, nous allons calculer les coûts de l'OPEX relatifs à l'alimentation en biomasse brute et à la main d'œuvre. En gardant le débit d'entrée à 288 kg/h en MS (à 90% d'humidité), nous supposerons une étape de prétraitement composée de 4 opérations unitaires et alimenté par des algues cultivées. Ainsi, le résultat suivant est obtenu :

Tableau 45 OPEX - Coûts d'alimentation et de main d'œuvre. Évaluation économique.

Donnée	Valeur
Débit de biomasse algale (kg/h MS)	288
Débit de biomasse algale (kg/h base humide)	2 880
Nombre d'heures de travail des opérateurs (h/j)	101
Coût de l'alimentation (€2022 TTC/j)	59,97
Coût de la main d'œuvre (€2022 TTC/j)	3 230,21

3.1.2 Technologies de conversion

Comme il l'a été expliqué dans le paragraphe dédié à l'état de l'art, les opérations unitaires de conversion thermochimique considérées dans le cadre de ce travail sont :

- La gazéification
- La combustion
- La méthanisation (ou digestion anaérobie)
- La méthanation catalytique
- Le reformage à sec
- La réaction dite « du gaz à l'eau »

En ce qui concerne les deux premières, le modèle mathématique les décrivant repose sur la conservation des éléments chimiques et sur l'hypothèse que les produits de l'opération (dont la liste est pré-établie) sont à l'équilibre chimique, à une température imposée ou calculée grâce à l'équation de conservation de l'énergie.

Les autres briques de conversion thermochimiques ont été modélisés en utilisant des modèles de réacteurs idéaux et des schémas réactionnels et cinétiques adaptés :

- Méthanisation : réacteur parfaitement agité et modèle réactionnel ADM1-R4 (Weinrich & Nelles, 2021) ;
- Méthanation, réaction du gaz-à-l'eau, reformage à sec : réacteur piston avec modèle réactionnel de Choi & Stenger, 2003; Richardson & Paripatyadar, 1990; Xu & Froment, 1989.

Les prochains paragraphes proposent une description plus détaillée de ces différents modèles.

3.1.2.1 Modèle de gazéification/combustion

Pour représenter les étapes de combustion et gazéification, un modèle basé sur l'équilibre thermodynamique des produits de réaction a été choisi compte tenu de la simplicité de sa mise en œuvre (Basu, 2010). Il est néanmoins nécessaire de rester prudent quant à l'utilisation de ce type de modèle qui ne permet pas d'estimer la génération de goudrons dans le réacteur de gazéification, celle-ci s'opérant principalement sous contrôle cinétique. Il faut donc retenir que, pour des températures inférieures à 1500K, le modèle ne permet pas de quantifier précisément la génération de ces espèces, pas plus que la production de suies (Yu & Smith, 2018). La distinction entre les régimes de combustion et de gazéification s'effectue à partir de la valeur du ratio équivalent oxygène (ER).

Pour calculer la composition des produits de réaction, sous cette hypothèse, une méthode basée sur la minimisation de l'énergie libre de Gibbs du système, de la conservation des éléments chimiques et de l'énergie est mise en œuvre. Elle requiert néanmoins que la liste des espèces considérées comme produits de la réaction soit définie (Li et al., 2004). Elle requiert par ailleurs un certain nombre d'hypothèses qui sont listées ci-après :

- Le régime permanent ;
- La biomasse est constituée des éléments CHONS (matière organique), de l'eau libre (humidité) et de cendres qui vont être considérées comme inertes du point de vue chimique ;
- Les substances chimiques présentes dans le gaz produit sont O_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , H_2 , H_2S et N_2 (Ptasinski et al., 2007) ;
- Le gaz produit se comporte comme un gaz parfait, la pression régnant dans le réacteur étant faible (inférieure à 10 bars) ;
- La phase solide résultant de la gazéification n'est composée que d'inertes ;
- Les sorties solide et gazeuse sont à l'équilibre ;
- La totalité de la matière organique est gazéifiée.

Le gazéifieur considéré peut-être représenté comme suit (Figure 18 Schéma bloc de la gazéification.). Il est alimenté par de la biomasse (BM, à la température T_{BM}) et un agent gazéifiant (AG, de composition connue à la température T_{AG}). On trouve par ailleurs deux sorties, à la température T_G , une contenant les inertes sous forme

solide (S) et l'autre contenant les gaz produits (GP). Par ailleurs, une puissance thermique Q peut être apportée (ou retirée) du gazéifieur.

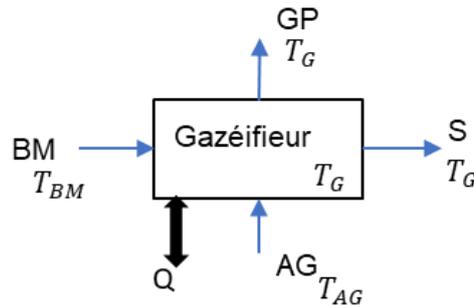


Figure 18 Schéma bloc de la gazéification.

Compte tenu de la nature supposée inerte des cendres et de l'hypothèse de gaz parfaits, le débit d'énergie libre quittant le système sous forme de gaz peut s'écrire.

Énergie libre de Gibbs du système

$$G_T(F_{GP}^j, T_G) = \sum_j F_{GP}^j \cdot \Delta G_j^0(T_G) + \sum_j F_{GP}^j \cdot R \cdot T_G \cdot \ln\left(\frac{F_{GP}^j P_G}{F_{GP} P_0}\right) \quad (77)$$

Où j représente l'indice des composés gazeux, ΔG_j^0 l'énergie libre de formation du constituant j qui est une fonction de la température et calculée à partir des relations proposées en annexe, R est la constante universelle des gaz parfaits, T_G est la température du gazéifieur, P_G correspond à la pression qui y règne et P_0 est un 1 atm, F_{GP}^j est le débit molaire du gaz j dans le gaz produit, et F_{GP} le débit molaire total du gaz produit.

Bilans atomiques (BA_{ult})

$$\forall ult \in \{C, H, O, N, S\} \quad \sum_j F_{AG}^j \cdot \delta_{ult,j} + \frac{\dot{m}_{BM}}{MM_{ult}} \sum_p x_{BM}^p \cdot x_p^{ult} - \sum_j F_{GP}^j \cdot \delta_{ult,j} = 0 \quad (78)$$

Dans ce bilan, le débit molaire total d'entrée d'un élément « ult » est calculé à partir des débits molaires des espèces dans l'agent gazéifiant (F_{AG}^j), le nombre de moles de cet élément dans l'espèce « j » ($\delta_{ult,j}$), le débit de biomasse (\dot{m}_{BM}), la masse molaire de l'élément, la composition proche de la biomasse (x_{BM}^p) et la fraction massique de l'élément dans le composé (p). Le débit de sortie d'un élément « ult » est calculé par les débits molaires des espèces dans le gaz produit (F_{GP}^j) et le nombre de moles de cet élément dans ces espèces ($\delta_{ult,j}$).

Bilan d'énergie (BE)

$$F_{AG} \cdot \bar{h}_{AG} + \dot{m}_{BM} \cdot h_{BM} + Q_{gaz} - F_{GP} \cdot \bar{h}_{GP} - \dot{m}_S \cdot h_S = 0 \quad (79)$$

Où les \bar{h} et h représentent les enthalpies molaires et massiques des différents courants entrant/sortant du gazéifieur et Q_{gaz} est la puissance thermique échangée avec le gazéifieur.

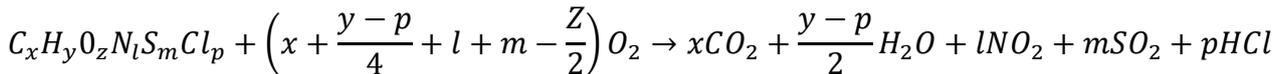
Les bilans de masse d'inertes quant à lui, s'écrit de la manière suivante :

$$\dot{m}_{BM} \cdot x_{BM}^{cen} - \dot{m}_S = 0 \quad (80)$$

Pour les calculs d'enthalpie, les enthalpies molaires de formation à 298K ont été utilisées comme référence pour tous les gaz présents, dans leur état stable dans les conditions de référence 298 K, 1 atm). Ainsi, les enthalpies molaires de l'agent gazéifiant et du gaz produit peuvent être calculées à partir de leur composition molaire (\bar{x}_j) de leur température (en K) et des capacités calorifiques molaires des espèces gazeuses (\overline{Cp}_j) comme suit :

$$\bar{h}_{AG \text{ ou } GP} = \sum_j \bar{x}_j \cdot (\bar{h}_j^{f, T_{ref}} + \int_{T_{ref}}^{T_{AG \text{ ou } GP}} \overline{Cp}_j(T) dT) \quad (81)$$

Pour la biomasse, son enthalpie de formation a été déterminée en utilisant la méthode proposée par Souza-Santos, 2004 considérant que la combustion stœchiométrique de la matière organique peut-être représentée par la réaction globale suivante :



Avec les chaleurs de formation des produits de combustion connus et considérant par ailleurs que le pouvoir calorifique correspond à l'opposé de l'enthalpie de réaction, l'enthalpie de formation molaire de la matière organique est calculée par :

$$\bar{h}_{org}^{f, 298 K} = \frac{PCI_{org}(kJ/kg)}{MM_{org}(kg/mol)} + x \cdot \bar{h}_{CO_2}^{f, 298 K} + \frac{y-p}{2} \cdot \bar{h}_{H_2O}^{f, 298 K} + l \cdot \bar{h}_{NO_2}^{f, 298 K} + m \cdot \bar{h}_{SO_2}^{f, 298 K} + p \cdot \bar{h}_{HCl}^{f, 298 K} \quad (82)$$

Il est ensuite nécessaire de considérer l'enthalpie de formation de l'eau liquide (calculée à partir de celle de l'eau vapeur) et celle des cendres (supposée nulle) pour évaluer l'enthalpie massique totale de l'entrée de biomasse. Afin de simplifier les

calculs, les (Cp_{cen} et Cp_{org}) de la matière organique et des cendres ont été assumés à 1 kJ/(kg K) (Deydier et al., 2011).

$$h_{BM\ ou\ S} = x_{BM\ ou\ S}^{hum} \cdot (h_{H_2O,g}^{f,298K} - Lvap_{H_2O}(298K) + Cp_{H_2O,l}(T_{BM\ ou\ S} - 298)) + x_{BM\ ou\ S}^{cen} \cdot Cp_{cen}(T_{BM} - 298) + x_{BM\ ou\ S}^{cen} \cdot \left(\frac{\bar{h}_{org}^{f,298K}}{MM_{org}} + Cp_{org}(T_{BM\ ou\ S} - 298) \right) \quad (83)$$

Dans un premier temps, nous allons considérer que les courants de l'entrée de biomasse et d'agent gazéifiant (débits, compositions, températures et pouvoir calorifique pour l'entrée de biomasse) et la puissance thermique du gazéifieur sont connues ($Q_{gaz} = 0$). Ainsi, les variables du système à déterminer sont les débits molaires des composés dans le gaz produit (F_{GP}^j), la température de gazéification (T_G). Cette détermination étant réalisée par la minimisation de l'enthalpie libre du système (G_T) à l'équilibre, le problème se décrit comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \min G_T \\ F_{GP}^j, T_G \\ F_{GP}^j \in \mathbb{R}_+^{n_j} \text{ et } T_G \in \mathbb{R}_+ \\ \\ \text{S. t.} \\ \forall ult \in \{C, H, O, N, S\} \quad \sum_j F_{AG}^j \cdot \delta_{ult,j} + \frac{\dot{m}_{BM}}{MM_{ult}} \sum_p x_{BM}^p \cdot x_p^{ult} - \sum_j F_{GP}^j \cdot \delta_{ult,j} = 0 \\ F_{AG} \cdot \bar{h}_{AG} + \dot{m}_{BM} \cdot h_{BM} + Q_{gaz} - F_{GP} \cdot \bar{h}_{GP} - \dot{m}_S \cdot h_S = 0 \end{array} \right.$$

Pour résoudre ce problème d'optimisation, la méthode des « *multiplicateurs de Lagrange* » a été mise en œuvre. Ainsi le problème se transforme en un système d'équations non-linéaires avec autant d'équations que de variables (voir formulation ci-dessous). Ce système d'équations est composé par les dérivées partielles du Lagrangien (\mathcal{L}) par rapport aux variables du problème, à savoir les débits molaires (F_{GP}^j) la température de la gazéification (T_G) et les multiplicateurs de Lagrange ($\lambda_{ult} \in \mathbb{R}^{ult}$ et $\lambda_E \in \mathbb{R}$), chacune de ces dérivées partielles devant être annulée.

$$\mathcal{L}(F_{GP}^j, T_G, \lambda_{ult}, \lambda_E) = G_T + \lambda_E BE + \sum_{ult} \lambda_{ult} BA_{ult} \quad (84)$$

$$\nabla \mathcal{L} = \vec{0} \quad (85)$$

3.1.2.1.1 Validation du modèle de gazéification

Afin de valider le modèle pour la brique technologique de gazéification/combustion, des données d'équilibre (composition du gaz produit et température de gazéification) reportées dans la littérature seront comparées avec celles produites par notre modèle. Pour cette validation, nous avons pris deux cas de gazéification de la littérature (Ptasinski et al., 2007) avec différentes biomasses et débits d'agents gazéifiant et, pour un réacteur opérant sous conditions adiabatiques . Les données d'entrée du modèle sont présentées au tableau ci-dessous.

Pour résoudre les équations du modèle, le logiciel GAMS Optimization a été utilisée et le solveur employé était le CONOPT4. Plus précisément, une variable quelconque qui n'est pas calculée par le modèle de gazéification est prise comme fonction objectif et les contraintes d'optimisation sont les équations du modèle. Ainsi, en calculant le maximum/minimum de cette fonction objectif, nous assurons que les équations du modèle soient résolues.

Les graphiques ci-dessous (Figure 19) montrent les résultats calculés et ceux de la référence pour deux scénarios de gazéification (biomasse, débit d'agent gazéifiant et température, Tableau 46) :

Tableau 46 Données d'entrée pour l'utilisation du modèle d'équilibre (Ptasinski et al., 2007). Courants d'entrée de biomasse (débit, température, composition proche, composition élémentaire et pouvoir calorifique) et d'agent gazéifiant (débits molaires des espèces et température). Validation du modèle de gazéification.

Données	Exemple 1	Exemple 2
Biomasse	Bois brut	Paille
\dot{m}_{BM} (kg/s)	1	1
T_{BM} (K)	298	298
x_{BM}^p (Analyse proche de la biomasse)	<i>hum</i> : 0,198 <i>cen</i> : 0,018 <i>org</i> : 0,783	<i>hum</i> : 0,127 <i>cen</i> : 0,064 <i>org</i> : 0,809
x_{org}^{ult} (Analyse élémentaire de la matière organique)	<i>C</i> : 50,1 % <i>H</i> : 6,06% <i>O</i> : 42,7% <i>N</i> : 0,36% <i>S</i> : 0,07%	<i>C</i> : 48,9% <i>H</i> : 5,97% <i>O</i> : 43,9% <i>N</i> : 0,82% <i>S</i> : 0,15%
PCI_{org} (MJ/kg)	18,90	18,06
$F_{AG}^{O_2}$ (mol/s)	10,57	10,20
$F_{AG}^{N_2}$ (mol/s)	39,77	38,38
T_{AG} (K)	298	298
ER	0,305	0,3
Q_{gaz} (kW)	0	0

En résolvant le système d'équations (85) pour ces deux scénarios de gazéification, les résultats suivants sont obtenus pour les températures d'équilibre (adiabatique) et compositions molaires des gaz produits et comparés avec ceux de l'article de référence (Tableau 47) :

Tableau 47 Températures adiabatiques de gazéification. Validation modèle de gazéification.

Biomasse	Température Calculée (°C)	Température (Ptasinski et al., 2007) (°C)	Écart relatif
Bois brut	641,25	642	0,12%
Paille	652,8	659	0,94%

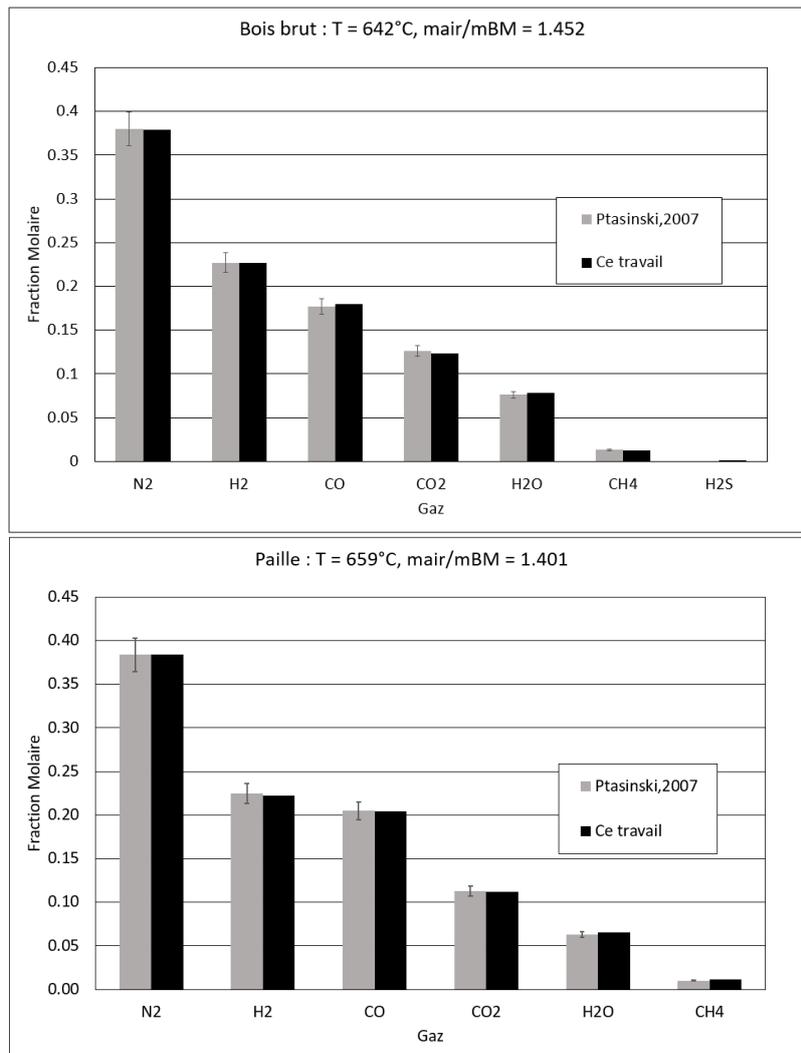


Figure 19 Résultats calculés dans ce travail et ceux de Ptasinski et al., 2007 pour deux types de biomasse. Validation modèle de gazéification.

Sur les figures, il est possible d'observer que les écarts entre les compositions calculées et la référence sont, en général, inférieurs à 5% (barres d'erreurs sur le graphique). Concernant, la température de gazéification les écarts relatifs sont aussi

très petits. Ces résultats nous permettent de valider l'approche utilisée dans le calcul de la gazéification à l'équilibre.

Par rapport au régime de combustion, une variable clé pour la validation du modèle d'équilibre conçu est la température adiabatique calculée. Pour cela, une comparaison a été réalisée entre les températures de flamme adiabatique reportées dans la littérature (T_{FAD}) pour différents types de biomasse (Sami et al., 2001) et la température adiabatique calculée par le modèle (T_G). Dans ce cas-là, le débit d'agent gazéifiant est imposé de manière à assurer un ER égale à 1.

Tableau 48 Température de flamme adiabatique de différents types de biomasses (Sami et al., 2001) et température calculée par le modèle en régime de combustion. Validation du modèle de gazéification

Biomasse	T_{FAD} (K)- référence	T_G (K)- calculée	Écart relatif
Sciure	2279	2176,23	4,51%
Coque d'olive	2342	2478,88	5,84%
Paille de blé	1981	1894,46	4,37%
Peuplier	2374	2334,149	1,68%

Comme démontré au Tableau 48, les températures calculées et de référence sont très proches (écarts inférieurs à 6%), ce qui permet de confirmer une précision satisfaisante du modèle dans le calcul de cette opération unitaire. En termes de composition (voir graphique ci-dessous), les principaux produits de la combustion sont le CO_2 et H_2O en raison de l'oxydation complète du carbone et de l'hydrogène présent dans la biomasse. Quant au soufre et à l'azote présents dans la biomasse, il compose le gaz produit sous la forme de H_2S et N_2 dû à l'hypothèse du modèle sur les espèces gazeuses à l'équilibre.

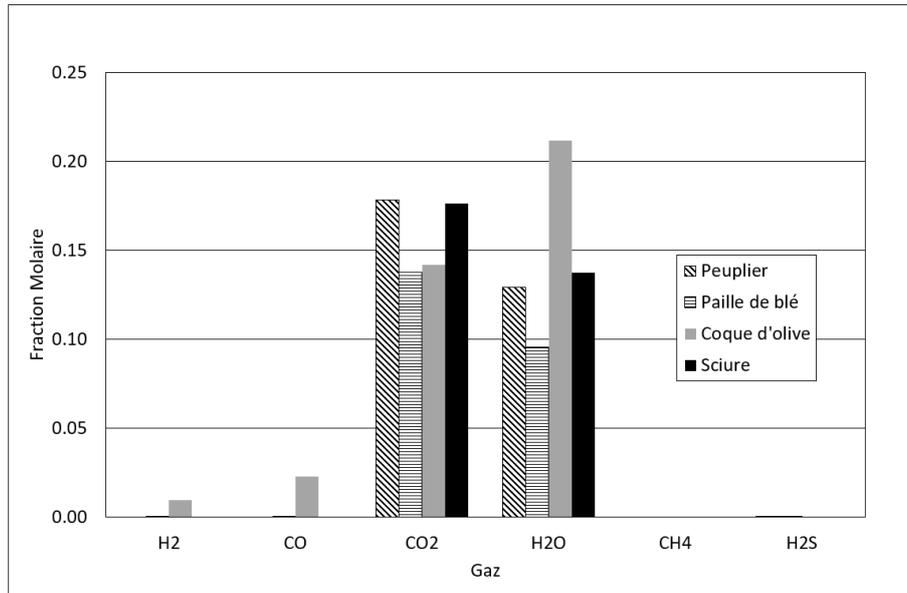


Figure 20 Produits de combustion pour les biomasses sélectionnées. Validation du modèle de gazéification.

Pour les calculs d'optimisation globale de la chaîne de valorisation (structurelle et opératoire) le débit d'agent gazéifiant ne sera plus imposé, mais sera considéré comme une variable d'optimisation à part entière.

3.1.2.1.2 Analyse économique

Pour estimer les coûts d'investissements, la relation issue des travaux du « *National Renewable energy laboratory* » (NREL) sur la gazéification (Swanson et al., 2010) a été utilisée.

$$\text{Prix} = \text{prix de base} \left(\frac{\text{capacité en t/j}}{\text{capacité de base en t/j}} \right)^{0.7} \quad (86)$$

Deux prix de base peuvent être utilisés selon le type de gazéifieur (lit fluidisé/flux entrainé) (Swanson et al., 2010). Si la température à laquelle l'étape de gazéification est opérée est inférieure à 870°C, le prix de base du lit fluidisé sera utilisé, et le prix de base du réacteur à flux entrainé sera utilisé dans le cas contraire. Les valeurs correspondantes sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 49 Données de base pour l'estimation du prix du gazéifieur.

Gazéifieur	Prix de base (€2022)	Capacité de base(t/j)	Référence
Gazéifieur à lit fluidisé	13,82 millions	1000,8	(Larson et al., 2009)
Gazéifieur à flux entraîné	138,3 millions	2500	(Bibber et al., 2007)

Le prix estimé pour le gazéifieur englobe le prix des équipements utilisés et la construction du gazéifieur. Pour rester consistant avec l'évaluation économique du prétraitement, un taux de 5% correspondant aux taxes et assurances sera ajouté au prix du gazéifieur, ce résultat exprime donc le prix du gazéifieur en € TTC.

En ce qui concerne les coûts opératoires, les consommations suivantes ont été prises en compte :

- Électricité (pour la compression de l'agent gazéifiant) ;
- Élimination des résidus solides de la gazéification (38,83 € TTC 2022/ t de cendres (Swanson et al., 2010)) ;
- Main d'œuvre (selon équation (69)).

Dans le calcul du coût d'électricité pour la compression, les valeurs utilisées pour les pressions (basse et haute respectivement) sont 1 de atm et de 1.5 atm. De plus, l'indice adiabatique (γ) et la masse molaire adoptés sont ceux de l'air (1,4 et 29 g/mol respectivement) et l'agent gazéifiant sera traité comme gaz parfait (facteur de compressibilité égal à 1). Tous ces hypothèses permettent de proposer l'équation ci-dessous pour calculer la puissance du compresseur en fonction du débit massique d'agent gazéifiant (AG) ((Don W. Green & Robert H. Perry, 2008)). Les coûts opératoires liés à la production d'O₂ pur seront négligées.

$$P(W) = \frac{1,4 \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{0,4} \left[\left(\frac{1,5 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} \right)^{\frac{0,4}{1,4}} - 1 \right] \frac{AG \text{ (kg/s)}}{29 \cdot 10^{-3} \text{ (kg/mol)}} \quad (87)$$

Ainsi, l'OPEX total en euro TTC par jour est calculé par :

$$\text{Coût}_{\text{Elec.}} (\text{€} / \text{j}) = \text{Prix elec.} (\text{€}/\text{kWh}) \cdot \left[P(W) \cdot \Delta \text{temps} (\text{s}/\text{j}) \cdot \frac{1 \text{ kWh}}{3,6 \cdot 10^6 \text{ J}} \right] \quad (88)$$

$$\text{Coût}_{\text{Cendres}} (\text{€}/\text{j}) = \text{débit de cendres} (\text{t}/\text{j}) \cdot 38,86 \text{ €}/\text{t} \quad (89)$$

3.1.2.1.3 Application du modèle économique de la gazéification

Dans ce paragraphe, une évaluation du modèle économique pour la gazéification est illustrée. Pour réaliser cette estimation, un débit exemple de biomasse algale égal à 288 kg/h en base sèche avec une fraction en humidité de 20% a été adopté comme dans l'exemple utilisé pour les opérations unitaires de prétraitement.

En plus du débit massique de l'entrée de biomasse, il nous faut connaître la composition de la biomasse investiguée (analyses proches et ultimes) et son PCI ainsi que le débit, composition de l'agent gazéifiant et les températures de la biomasse et de l'agent gazéifiant. En ce qui concerne l'agent gazéifiant, il sera assimilé à de l'air. Les analyses (proche et élémentaire) de la biomasse sont tirées de la littérature pour l'espèce « *Chlorella vulgaris* » (Q. V. Bach et al., 2017). L'ensemble de ces données d'entrée sont regroupées au tableau ci-dessous.

Tableau 50 Données d'entrée du modèle de gazéification. Exemple d'application. Evaluation de la gazéification

Donnée	Valeur
Biomasse	<i>Chlorella vulgaris</i>
\dot{m}_{BM} (kg/h)	360
T_{BM} (K)	298
x_{BM}^p (Analyse proche de la biomasse)	hum : 0,20 cen: 0,073 org : 0,727
x_{org}^{ult} (Analyse élémentaire de la matière organique)	C : 53,01 % H : 8,67% O : 35,05% N : 3,26% S : 0,0%
PCI_{org} (MJ/kg)	20,25
$F_{AG}^{O_2}$ (kmol/h)	7,19
$F_{AG}^{N_2}$ (kmol/h)	27,06
T_{AG} (K)	298
ER	0,5
Q_{gaz} (kW)	0

Tableau 51 Données de la gazéification. Evaluation économique.

Donnée	Valeur
Débit de biomasse algale (kg/h MS)	288
Débit de biomasse algale (kg/h en base humide)	360
Débit d'agent gazéifiant (kg/h)	987,81
Débit de gaz produit (kg/h)	1321,83
Débit de la sortie solide (cendres) (kg/h)	25,98
Température de gazéification (K)	988,81
Consommation électrique pour la compression (kW)	10,77

Tableau 52 CAPEX et OPEX gazéification. Evaluation économique.

Donnée	Valeur
CAPEX € 2022 TTC	1 294 893
Coût de traitement des cendres (€ 2022 TTC/j)	23,92
Coût de l'électricité (€2022 TTC/j)	57,64
OPEX total (€ 2022 TTC/j)	81,56

3.1.2.2 Modèle des réacteurs catalytiques

Trois réacteurs catalytiques potentiels peuvent être utilisés dans la chaîne de valorisation. Ils peuvent être le siège de méthanation de CO, de conversion du gaz à l'eau et de reformage à sec. Il sera considéré dans le cadre de ces travaux que ces réacteurs sont des réacteurs tubulaires catalytique à lit fixe. Les autres hypothèses requises pour l'élaboration des modèles correspondants sont les suivantes :

- Le régime est permanent ;
- Il n'y a pas de dispersion axiale dans les réacteurs ;
- Les gaz se comportent comme des gaz parfaits et le mélange est idéal ;
- La température et la pression sont homogènes dans une section droite du réacteur ;
- Le système gaz-solide catalytique est traité comme un système pseudo-homogène.

Le schéma bloc de ces réacteurs est présenté ci-dessous :

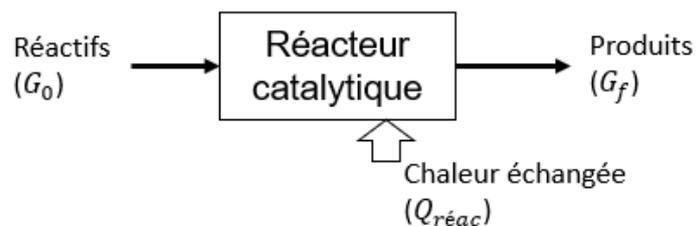


Figure 21 Schéma bloc des réacteurs catalytiques pour des opérations unitaires de méthanation, conversion du gaz à l'eau et reformage à sec.

On retrouve donc les équations classiques du réacteur piston :

Bilan de matière
$$\frac{1}{S_{reac}} \frac{dF_j}{dz} = \sum_{rx} \nu_{rx,j} r_{rx} (1 - \varepsilon_{cat}) \rho_{cat} \quad (90)$$

Bilan d'énergie
$$\frac{d \sum_j F_j \bar{h}_j}{dz} = Q_{reac}(z) \text{ avec } \begin{cases} \text{Isotherme : } \frac{dT_{reac}}{dz} = 0 \\ \text{Adiabatique : } Q_{reac}(z) = 0 \end{cases} \quad (91)$$

Modèle

d'enthalpie

molaire pour les

gaz

$$\bar{h}_j = \bar{h}_j^{f, T_{ref}} + \int_{T_{ref}}^{T_{reac}} \bar{c}_{p,j}(T) dT \quad (92)$$

Équation d'Ergün

pour la perte de

charge

$$\frac{dP_{reac}}{dz} = - \frac{(1 - \varepsilon_{cat})}{\varepsilon_{cat}^3} \left(1.75 + \frac{150(1 - \varepsilon_{cat})}{Re_p} \right) \left(\frac{\rho_{gaz} u_{gaz}^2}{d_p} \right) \quad (93)$$

Où :

j : Indice des composés gazeux (CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄...)

rx : Indice des réactions catalytiques

$\nu_{rx,j}$: Coefficient stœchiométrique de l'espèce j dans la réaction rx (estimée selon l'annexe)

r_{rx} : Vitesse de la réaction rx

z : Position axiale dans le réacteur

S_{reac} : Section droite du réacteur

F_j : Débit molaire du constituant j

ε_{cat} : Porosité du lit catalytique

ρ_{gaz} : Masse volumique du gaz (estimée à partir de la relation des gaz parfaits)

T_{reac} : Température du gaz dans le réacteur

Re_p : Nombre de Reynolds particulaire lié au catalyseur

d_p : Diamètre du catalyseur

u_{gaz} : Vitesse superficielle du gaz dans le réacteur

Q_{reac} : Puissance thermique du réacteur selon la longueur du réacteur

En utilisant la loi des gaz parfait et la définition de vitesse superficielle, nous pouvons la vitesse superficielle (u_{gaz}) de la manière suivante:

$$u_{gaz} = \frac{1}{S_{reac}} \left(\frac{\sum_j F_j \cdot R \cdot T_{reac}}{P_{reac}} \right) \quad (94)$$

La distinction entre les trois réacteurs envisagés se fait sur le système réactionnel auquel ils sont soumis et aux lois de vitesse associées :

Tableau 53 Réactions, lois de vitesse et catalyseurs des briques technologiques de conversion catalytiques dans la chaîne de valorisation.

Brique technologique	Réactions et lois de vitesse références	Catalyseur	Référence
Méthanation	<p>Méthanation du CO (COM)</p> $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ $r_{COM} = \frac{1}{DEN} \frac{k_{COM}}{p_{H_2}^{2.5}} \left(\frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_{COM}} - p_{CH_4} p_{H_2O} \right)$ <p>Water-Gas-Shift (WGS)</p> $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ $r_{WGS} = \frac{1}{DEN^2} \frac{k_{WGS}}{p_{H_2}} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_{WGS}} \right)$ <p>DEN</p> $= 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}}$	Ni/MgAl ₂ O ₄	(Xu & Froment, 1989)
Gaz à l'eau	<p>Water-Gas-Shift (WGS)</p> $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ $r_{WGS,2} = k_{WGS,2} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_{WGS}} \right)$	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	(Choi & Stenger, 2003)
Reformage à sec	<p>Reformage à sec (RAS)</p> $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO$ $r_{RAS} = \frac{k_{RAS} K_{CO_2} K_{CH_4} p_{CO_2} p_{CH_4}}{(1 + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{CH_4} p_{CH_4})^2}$ <p>Reverse Water-gas-Shift (rWGS)</p> $r_{rWGS} = \frac{k_{rWGS} K_{CO_2} K_{H_2} p_{CO_2} p_{H_2}}{(1 + K'_{CO_2} p_{CO_2} + K_{H_2} p_{H_2})^2}$	Rh/Al ₂ O ₃	(Richardson & Paripatyadar, 1990)

Tableau 54 Constantes cinétiques et d'adsorption pour les calculs des vitesses des réactions dans les briques technologiques de conversion catalytiques et intervalle de température opératoire.

Brique technologique	Constantes cinétiques (k_{rx}), Constantes d'adsorption (K_j)	Température (K)
Méthanation	$k_{COM}(\text{mol} \cdot \text{bar}^{0,5} \cdot \text{g cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$ $= 4,225 \cdot 10^{15} \exp\left(\frac{-240 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$	(550 - 650)
	$k_{WGS}(\text{mol} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{g cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$ $= 1,955 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-67,13 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$	
	$K_{CO}(\text{bar}^{-1}) = 8,23 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-70,65 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$	
	$K_{H_2}(\text{bar}^{-1}) = 6,12 \cdot 10^{-9} \exp\left(\frac{-82,9 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$	
	$K_{CH_4}(\text{bar}^{-1}) = 6,65 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-38,28 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$	
	$K_{H_2O}(\text{bar}^{-1}) = 1,77 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{88,68 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$	
Gaz à l'eau	$k_{WGS,2}(\text{mol} \cdot \text{g cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$ $= 2,96 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-47,4 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$	(400 - 520)
	$k_{ras}(\text{mol} \cdot \text{g cat}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ $= 1290 \exp\left(\frac{-102065 \text{ J/mol}}{RT}\right)$	
Reformage à sec	$k_{rWGS}(\text{mol} \cdot \text{g cat}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ $= 350 \exp\left(\frac{-81030 \text{ J/mol}}{RT}\right)$	(875-1020)
	$K_{CO_2}(\text{atm}^{-1}) = 2,61 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{37641 \text{ J/mol}}{RT}\right)$	
	$K_{CH_4}(\text{atm}^{-1}) = 2,6 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{40684 \text{ J/mol}}{RT}\right)$	
	$K'_{CO_2}(\text{atm}^{-1}) = 0,577 \exp\left(\frac{9262 \text{ J/mol}}{RT}\right)$	
	$K_{H_2}(\text{atm}^{-1}) = 1,494 \exp\left(\frac{6025 \text{ J/mol}}{RT}\right)$	

En fixant le régime de température du réacteur (isotherme ou adiabatique), il est possible de calculer les profils de toutes les variables du système par la résolution

du système d'équations qui compose le modèle. Pour cette résolution, la méthode d'Euler explicite a été mise en œuvre. Aussi, les valeurs initiales des variables, valeurs à l'entrée du réacteur (réfèrent à l'entrée de réactif G_0), doivent être fournies pour que la méthode soit appliquée.

Conditions initiales :

$$\begin{cases} F_j(z = 0) = F_{G_0}^j \\ T_{reac}(z = 0) = T_{G_0} \\ P_{reac}(z = 0) = P_{G_0} \end{cases}$$

3.1.2.2.1 Analyse économique

L'estimation du coût des réacteur catalytiques est réalisée à l'aide de la corrélation de Guthrie (Biegler et al., 1997; Uebbing et al., 2020). Cette corrélation permet d'estimer le cout d'investissement pour un tube catalytique à partir de ses dimensions (diamètre et longueur) en appliquant un prix de base et des facteurs de correctifs pour la pression et le matériau (f_{PM}) et pour l'échelle (exposants a et b) (voir équation ci-dessous).

$$Prix = \text{prix de base} \cdot \left(\frac{\text{Longueur } (L_{reac})}{\text{Longueur de base } (L_{reac}^0)} \right)^a \cdot \left(\frac{\text{Diamètre } (D_{reac})}{\text{Diamètre de base } (D_{reac}^0)} \right)^b \cdot f_{PM} \quad (95)$$

Le prix de base pour le tube est assumé à 5200 € (Prix corrigé au CEPCI 2022 et converti en euro), L_{reac}^0 est égale à 1,22 m, D_{reac}^0 est égal à 0,91 m et les exposants a et b , valent 0,78 et 0,98 respectivement (Biegler et al., 1997; Uebbing et al., 2020). Pour rester consistant, le capex total (€ TTC) sera estimé avec le prix calculé par l'équation (95) plus 35% pour la construction, le démarrage, les taxes, la maintenance et l'instrumentation.

En outre, il faut aussi prendre en compte le prix du catalyseur dans l'estimation des coûts. Ce coût sera considéré dans les coûts opératoires avec un temps de désactivation commun pour tous les catalyseurs. Dans le cadre de ces travaux, ce temps sera supposé être de 1000 h pour un désactivation de 40% (supposant une désactivation linéaire dans le temps). Ce temps de désactivation a été estimé à partir des travaux de Choi & Stenger, 2003 où une désactivation de 10% du catalyseur pour la WGS a été observée après 250 h d'utilisation.

Finalement, l'OPEX des réacteurs catalytiques est estimé par le coût du catalyseur (voir équation ci-dessous).

$$\text{Coût}_{cata}(\text{€/j}) = m. \text{ du catalyseur}(\text{kg}) \cdot \frac{8000 \text{ (h/an)}}{1000h} \left(\frac{1\text{an}}{300j} \right) \cdot \text{prix du catalyseur}(\text{€/kg}) \quad (96)$$

La masse du catalyseur est estimée à partir du volume du réacteur, la porosité du lit (ε_{lit}) et la masse volumique du catalyseur (ρ_{cat}). Ces deux derniers seront imposés à 0.538 et 1700 kg/m³ à titre de simplification et un diamètre de particule(d_p) de 5 mm (Parlikkad et al., 2013).

Les prix du catalyseur sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 56 Prix des catalyseurs pour les opérations unitaires de méthanation, gaz l'eau et reformage à sec.

Brique technologique	Catalyseur	Prix(€ 2022 TTC/kg)
Méthanation	Ni/MgAl ₂ O ₄	65 – prix catalyseur commercial pour le NiAl ₂ O ₅
Gaz à l'eau	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	180 - prix commercial (47,90 €/kg, Numéro de CAS 1344-28-1) Al ₂ O ₃ – Alfa Aesar
Reformage à sec	Rh/Al ₂ O ₃	(528 €/kg, Numéro de CAS 20765-98-4) RhCl ₃ .3H ₂ O 52,30 €/kg de Rh/Al ₂ O ₃ (en négligeant les coûts de synthèse)

3.1.2.2.2 Application du modèle de réacteur catalytique.

Ici, les résultats de l'application du modèle de réacteur catalytique dans l'opération de méthanation (réactions présentées au Tableau 53) sont exposés en termes de profils de débit molaire au long du réacteur et d'évaluation économique.

Les données d'entrée de cette simulation sont regroupées au sein du tableau suivant :

Pour les débits molaires d'entrée, nous avons pris une composition avec 40% en N₂, 20% en CO, 20% en H₂, 10% en CO₂ et 10% H₂O. Cette composition est représentative d'un syngaz issu de la gazéification avec de l'air ce qui justifie la fraction en N₂, un ratio H₂/CO égal à 1 (valeur typique pour le syngaz (Basu, 2010)) et des valeurs de 10% pour les compositions en H₂O et CO₂.

Tableau 57 Données d'entrée réacteur de méthanation catalytique. Application du modèle de réacteur catalytique.

Variable	Valeur
$F_{G_0}^{N_2}$ (kmol/h)	21,76
$F_{G_0}^{H_2}$ (kmol/h)	10,88
$F_{G_0}^{CO}$ (kmol/h)	10,88
$F_{G_0}^{CO_2}$ (kmol/h)	5,44
$F_{G_0}^{H_2O}$ (kmol/h)	5,44
T_{G_0} (K)	550
P_{G_0} (bar)	1
Réacteur	
Longueur (m)	4,5
Diamètre (m)	0,15
Catalyseur	NiAl ₂ O ₅
ρ_{cat} (kg/m ³)	1700
ε_{lit}	0,538
d_p (mm)	5
Régime	Isotherme

Le système d'équations décrit par les équations (90)-(93) a été résolu sur GAMS Optimization à l'aide du solveur intégré « CONOPT4 » en utilisant les équations du modèle en tant que contraintes d'optimisation d'une fonction objectif arbitraire. Pour cela, les équations ont été discrétisées par la méthode d'Euler explicite et générant des équations algébriques. En appliquant cette démarche et les données du Tableau 57, les profils suivants ont été calculés pour un pas d'intégration (dz) égale à $4,5 \times 10^{-3}$ m :

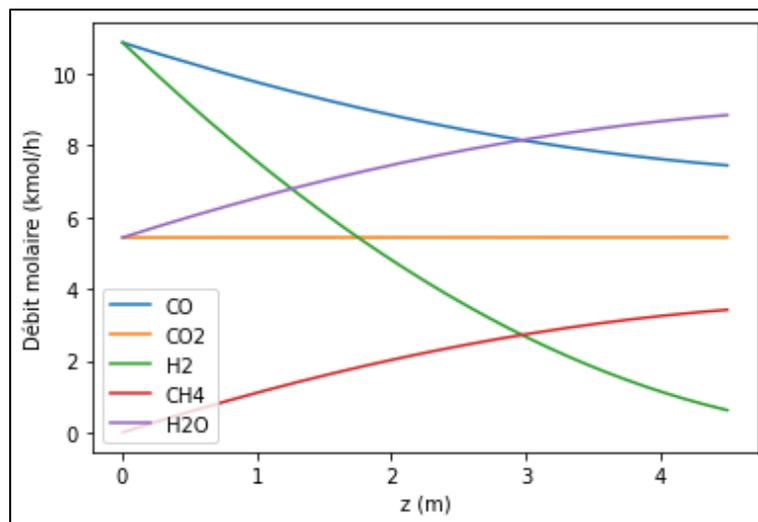


Figure 22 Profil des débits molaires partiels le long du réacteur de méthanation catalytique. Application du modèle de réacteur catalytique.

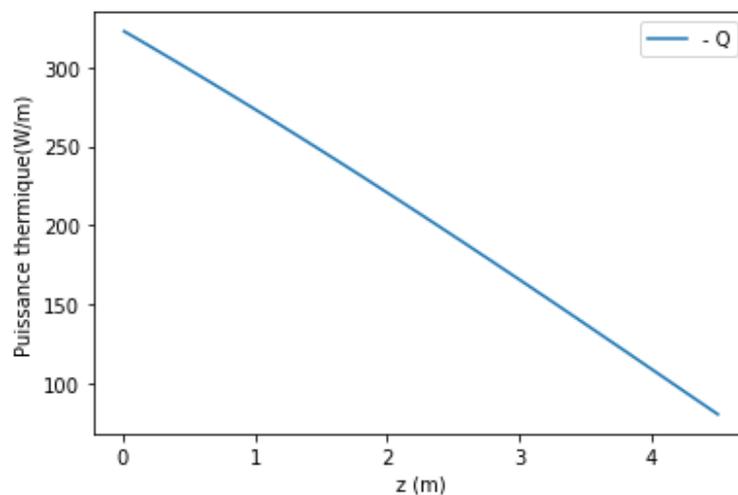


Figure 23 Profil de la puissance thermique absolue au long du réacteur. Application du modèle de réacteur catalytique.

En observant le profil de débits molaires, nous pouvons bien remarquer l'effet de la réaction de méthanation par la consommation de CO et H₂ et la production de CH₄. Aussi, le caractère exothermique de la réaction de méthanation est bien observé

par la courbe de puissance thermique au long du réacteur. Lorsque les réactifs de la réaction de méthanation sont consommés, le taux de réaction baisse et, par conséquent, la puissance thermique à évacuer diminue.

Par ailleurs, les valeurs pour le CAPEX et l'OPEX ci-dessous ont été obtenues :

Tableau 58 CAPEX et OPEX réacteur catalytique. Evaluation économique.

Donnée	Valeur
CAPEX € 2022 TTC	3 860
OPEX total (coût du catalyseur) (€ 2022 TTC/j)	108,25

3.1.2.3 Modèle de digestion anaérobie

Le réacteur de digestion anaérobie (appelé parfois méthaniseur) est modélisé par un réacteur parfaitement agité en régime permanent. Ce réacteur, reçoit de la biomasse en entrée et produit le biogaz et le digestat (Figure ci-dessous). Il est également alimenté par un flux de chaleur qui permet de maintenir la température du réacteur à 38°C pour des conditions mésophiles.

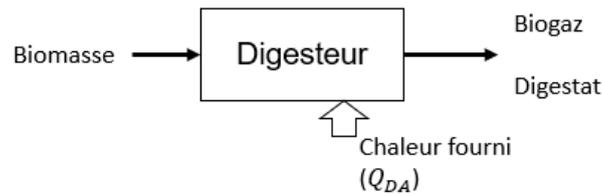


Figure 24 Schéma bloc du réacteur de digestion anaérobie.

Pour la description du système réactionnel, le modèle nommé « Anaerobic digestion model No. 1 (ADM1) » (Batstone et al., 2002) apparaît comme standard dans la littérature. L'ADM1 prend en compte non seulement les cinétiques des réactions ayant lieu dans chaque étape de la méthanisation, mais aussi les dépendances physico-chimiques pour le calcul du pH et le transfert de matière entre les phases (Kythreotou et al., 2014).

Quelques simplifications du modèle ADM1 sont proposées dans la littérature pour permettre des applications pratiques de ce modèle. Parmi ces modèles simplifiés, l'ADM1-R4 sera utilisé dans ces travaux, il considère que la digestion anaérobie est régie par la dégradation des macronutriments de la biomasse (carbohydrates, lipides et protéines) et par la décroissance des bactéries avec des cinétiques de premier ordre pour les réactions (Weinrich & Nelles, 2021). Ces réactions et leurs lois de vitesses sont présentées ci-dessous :

Tableau 59 Réaction de dégradation de macronutriments de la biomasse et des bactéries et leurs vitesses de réaction (Weinrich & Nelles, 2021).

Dégradation	Réaction et loi de vitesse
Carbohydrates(carb) ($C_6H_{10}O_5$)	$C_6H_{10}O_5 + 0,20NH_3 + 0,41H_2O \rightarrow 0,12C_5H_7O_2N + 2,51CH_4 + 2,51CO_2$ $r_{carb} = 0.25 (j^{-1}) \cdot \rho_{carb} (kg/m^3)$
Protéines(prot) ($C_4H_{6,1}O_{1,2}N$)	$C_4H_{6,1}O_{1,2}N + 2,22H_2O \rightarrow 0,13C_5H_7O_2N + 1,75CH_4 + 1,58CO_2 + 0,87NH_3$ $r_{prot} = 0.2 (j^{-1}) \cdot \rho_{prot} (kg/m^3)$
Lipides (lipi) ($C_{51}H_{98}O_6$)	$C_{51}H_{98}O_6 + 1,63NH_3 + 18,60H_2O \rightarrow 1,63C_5H_7O_2N + 32,17CH_4 + 10,67CO_2$ $r_{lipi} = 0.1 (j^{-1}) \cdot \rho_{lipi} (kg/m^3)$
Bactéries (bact) ($C_5H_7O_2N$)	Rendement de la dégradation par composé g/g (Rend _{ch} , Rend _{pr} , Rend _{li}) Rend _{ch} = 0,18 Rend _{pr} = 0,77 Rend _{li} = 0,05 $r_{bac} = 0,02(j^{-1}) \cdot \rho_{bac}(kg/m^3)$

Tableau 60 Coefficients stœchiométrique massiques réactions de la digestion anaérobie (Weinrich & Nelles, 2021).

Composé(j)/Réaction(i)	Dégradation Carbohydrate	Dégradation Protéine	Dégradation Lipide	Taux de décroissance
Carbohydrates	-1	0	0	0.18
Protéines	0	-1	0	0.77
Lipides	0	0	-1	0.05
Bactéries	0.14	0.17	0.23	-1
CO2	0.68	0.80	0.58	0
H2O	-0.05	-0.46	-0.41	0
NH3	-0.02	0.17	-0.03	0
CH4	0.25	0.33	0.64	0

Des hypothèses supplémentaires ont été rajouté au modèle ADM1-R4 :

- Transfert instantané de matière entre la phase gaz et la phase aqueuse. Cette hypothèse permet de réduire le nombre d'équations et variables du modèle, même si elle implique une approximation pouvant conduire à des différences entre valeurs prédites par le modèle et résultats expérimentaux ;
- Apport énergétique égal à 59.14 W/m³ de digestat (Moyenne dans l'année, (Hreiz et al., 2017)). Le fait de ne pas modéliser avec plus de détails la partie thermique de ce réacteur va aussi jouer sur l'erreur du modèle. En contrepartie, l'exploitation des données de la littérature permet d'estimer la quantité d'énergie qu'il faudra fournir pour le réacteur.

Les débits de sortie des produits de digestion peuvent donc être calculé par les bilans de matière partiels ci-dessous :

$$\forall dig \in \{carb, prot, lipi, bact, H_2O, NH_3, CH_4, CO_2\} \quad \dot{m}_f^{dig} = \dot{m}_0^{dig} + t_{SAD} \cdot \dot{V} \sum_{rx} v_{rx}^{dig} r_{rx} \quad (97)$$

Où :

r_{rx} – Vitesse de la réaction rx (kg/m³/j) ;

\dot{m}_0^{dig} et \dot{m}_f^{dig} – Débit massique du composé « dig » en entrée et sortie du réacteur (kg/j) ;

t_{SAD} - Temps de séjour du digesteur (jours) ;

\dot{V} - Débit volumique entrant et sortant du réacteur (m³/J) ;

v_{rx}^{dig} – Coefficient stœchiométrique du composé « dig » dans la réaction « rx ».

Les débits massiques d'entrée sont donnés par le débit de biomasse et sa composition, proche et nutritionnelle.

Le rendement énergétique par rapport à la biomasse est estimé à partir du rapport entre le contenu énergétique avant et après la méthanisation (équation (98)) en utilisant les débits et les pouvoirs calorifiques des macronutriments (Tableau 61) et des bactéries. Pour ces dernières, un PCS moyen de 23,45 MJ/kg a été adopté (Cordier et al., 1987) et sa formule moléculaire C₅H₇O₂N (Weinrich & Nelles, 2021).

Tableau 61 Pouvoir calorifique supérieur des macronutriments de la biomasse. Valeurs estimés à partir des PCI_s. (Lardon et al., 2009).

Macronutriment	PCS (MJ/kg)
Carbohydate	14,26
Protéine	16,93
Lipides	40,77

$$\eta_E = \frac{\sum_{bio} \dot{m}_f^{bio} PCS_{bio}}{\sum_{bio} \dot{m}_f^{bio} PCS_{bio}} \quad (98)$$

Où l'indice *bio* correspond aux macronutriments (carbohydrates, protéines, lipides) et aux bactéries. Des valeurs très basses (inférieures à 50%) seront trouvés pour ce rendement énergétique, car il ne fait référence qu'au contenu énergétique du digestat et pas celui du gaz généré.

3.1.2.3.1 Analyse économique

Dans la littérature, il est possible de trouver des corrélations pour estimer le CAPEX et l'OPEX de la digestion anaérobie à partir de la capacité annuelle du digesteur (C_{dig} en tonnes par an de biomasse). Dans ce travail, ce type d'expression est employé, plus précisément, les fonctions suggérées par Tsilemou & Panagiotakopoulos, 2006 pour le coût d'investissement et le coût opératoire sont retenues. Les équations ci-dessous ont été corrigées par le CEPCI, pour obtenir les valeurs calculées à l'année 2022. Aux valeurs calculées, le taux de 5% sera ajouté pour les taxes et assurances, au final, ce CAPEX est corrigé en € 2022 TTC.

$$Capex(€2022) = 69\,165 \cdot C_{dig}^{0,55} \quad (99)$$

$$Opex(€2022/ton) = 33\,818 \cdot C_{dig}^{-0,61} \quad (100)$$

3.1.2.3.2 Application du modèle de digestion anaérobie

De façon similaire aux autres opérations unitaires, une simulation illustrative a été effectuée pour montrer les résultats obtenus par le modèle qui y est associé.

Il est au préalable nécessaire de définir les données d'entrée, (débit et composition biochimique de la biomasse en entrée du digesteur) et le temps de séjour dans le réacteur (t_{SAD}). Le même débit et type de biomasse utilisé dans les autres exemples (280 kg/h en matière sèche de *Chlorella Vulgaris*) sera à nouveau utilisé avec une teneur en humidité fixée à 80%. La composition biochimique est issue de la littérature (Q. V. Bach et al., 2017). Pour le temps de séjour de l'opération, nous allons prendre la valeur de 30 jours (temps dans la fourchette moyenne (Escudie & Cresson, 2017)). Tous ces informations sont synthétisées au sein du tableau ci-dessous.

Tableau 62 Données d'entrée du réacteur de digestion anaérobie. Application du modèle digestion anaérobie.

Variable	Valeur
Débit total de biomasse en base humide (kg/h)	1440
Fraction de l'humidité dans la biomasse (%)	80
Composition biochimique de la biomasse (%)	
Carbohydrates	56,92
Protéines	22,5
Lipides	14,83
Inertes	5,75
Temps de séjour (t_{SAD}) (Jours)	30

La simulation de ce réacteur nécessite de résoudre les équations algébriques non linéaires regroupées sous la formulation (97). Une méthode de type Newton Rapshon a été mise en œuvre par le biais de l'utilisation de la bibliothèque « *scipy.optimize* » et de sa fonction « *fsolve* ». Les débits d'entrée et de sortie du digesteur sont exposés au tableau ci-dessous :

Tableau 63 Débits massiques des espèces en entrée et en sortie du digesteur. Application du modèle.

Espèce	\dot{m}_0^{dig} (kg/j)	\dot{m}_f^{dig} (kg/j)
Carbohydrates	3579,44	427,84
Protéines	1414,92	237,10
Lipides	932,59	237,12
Bactéries	0,00	529,84
CO ₂	0,00	3729,36
H ₂ O	27648,00	26554,72
NH ₃	0,00	149,29
CH ₄	0,00	1710,25

La production totale de biogaz de ce digesteur est calculée à 4686,14 Nm³/j avec une composition de 55,77%vol en CH₄. La consommation énergétique de ce digesteur est estimée à 61,31 kW.

En appliquant les corrélations (98) et (99), nous pouvons estimer les CAPEX et OPEX du digesteur à 11,85 M€ 2022 TTC et 3 899,75 € 2022 TTC /jour. Le volume de digestat dans ce réacteur est calculé à 1036,8m³ et la capacité du digesteur est de 34,56 t/jour ou 10 368 t/an. Selon la littérature, les coûts d'un digesteur du même ordre de capacité annuelle (10 000 t/an) en Europe s'estiment entre 5,3 et 5,6 M€-2001 d'investissement (entre 10,92 et 11,53 M€) et 22 €-2001/t (45,06 €-2022/t ou 1510 €-2022/j) (Tsilemou & Panagiotakopoulos, 2006). Les valeurs de CAPEX calculées et réelles sont très proches car la corrélation que nous avons utilisée a été construite à partir de données de digesteur existants en France, au Royaume Uni, Suède, Allemagne etc. En ce qui concerne l'OPEX, nous retrouvons une divergence de résultats, l'auteur précise par contre que les données reportées pour l'OPEX dans le cas de ce digesteur étaient incomplètes ce qui peut être la source de l'écart.

3.1.3 Modèles simplifiés

Dans ce travail, des modèles simplifiés sont mis en œuvre pour représenter deux étapes :

- Culture de microalgues ;
- Échange de chaleur.

Ces étapes ne sont pas au cœur de ce travail de thèse, mais les prendre en compte permet de quantifier certaines grandeurs de la chaîne de valorisation comme la chaleur à récupérer et la quantité de CO₂ pouvant être recyclée vers l'étape de culture.

Le modèle pour l'échange de chaleur est utilisé dans la chaîne de valorisation pour quantifier la chaleur à échanger (Q_{EC}) pour refroidir un courant gazeux issu de la gazéification ou de la combustion. Ainsi, la seule équation de ce modèle est le bilan d'énergie côté gaz pour refroidir les gaz d'une température T_1 à une température T_2 :

$$Q_{ec} = \sum_j F_j \int_{T_1}^{T_2} \bar{c}_{p_j}(T) dT \quad (101)$$

L'étape de culture est réduite à la quantification de CO₂ nécessaire pour produire un débit donné de biomasse brute. Le besoin en CO₂ pour la croissance des algues a été fixé à 1,8 kg de CO₂ par kg de microalgue sèche produite (Raheem, 2015). Finalement, la demande en CO₂ (DCO_2) s'exprime en fonction du débit de microalgue en matière sèche ($\dot{m}_{microalg.}$) par :

$$DCO_2(kg/s) = 1,8 \dot{m}_{microalg}(kg/s) \quad (102)$$

Enfin, si plus d'une entrée de biomasse brute est utilisée dans le procédé de valorisation, un seul courant entrant est utilisé pour les représenter. La composition, débit et pouvoir calorifique de ce nouveau courant est obtenue par bilan de matière pondéré (sans réaction) et par l'hypothèse que le contenu énergétique total est conservé.

3.2 Création de la chaîne de valorisation

Afin de concevoir la chaîne de valorisation optimale, et comme il l'a été expliqué dans le paragraphe introductif, une méthode d'optimisation structurelle a été mise en œuvre. Globalement, une « superstructure » de la chaîne de valorisation, incluant toutes les briques technologiques potentielles (lavage à l'eau, à l'acide, filtration, torréfaction humide, torréfaction sèche, séchage, gazéification, réacteurs catalytiques) et leurs possibles connections est artificiellement créée. Une variable binaire permettant de représenter mathématiquement l'existence, ou non, de chacune de ces briques lui est associée. Grâce à une formulation spécifique, les équations mathématiques représentant cette brique sont incluses comme contraintes du problème d'optimisation si la variable binaire associée vaut 1 tandis qu'elles disparaissent du problème dans le cas contraire.

La chaîne de valorisation comprend donc l'ensemble des briques technologiques détaillées jusqu'ici et qui pourront être intégrées dans le procédé global de conversion de la biomasse algale. Pour ce faire, les briques technologiques peuvent être agencées selon deux stratégies. La première consiste à enchaîner les opérations unitaires d'une manière prédéfinie afin d'aboutir à la production privilégiée d'un produit particulier. Cette organisation est utilisée principalement pour les étapes de post-conversion de la gazéification et de combustion. La deuxième possibilité consiste en agencant les briques de telle sorte que le procédé complet maximise (ou minimise) une fonction objectif prédéfinie, par optimisation de la structure du procédé global. C'est ce qui sera principalement mis en œuvre pour la chaîne de prétraitement, intégrant la digestion anaérobie.

La Figure 25 illustre la chaîne de valorisation de biomasse algale pour une étape de prétraitement contenant jusqu'à 3 opérations unitaires (cette valeur est ici fixée à titre d'exemple).

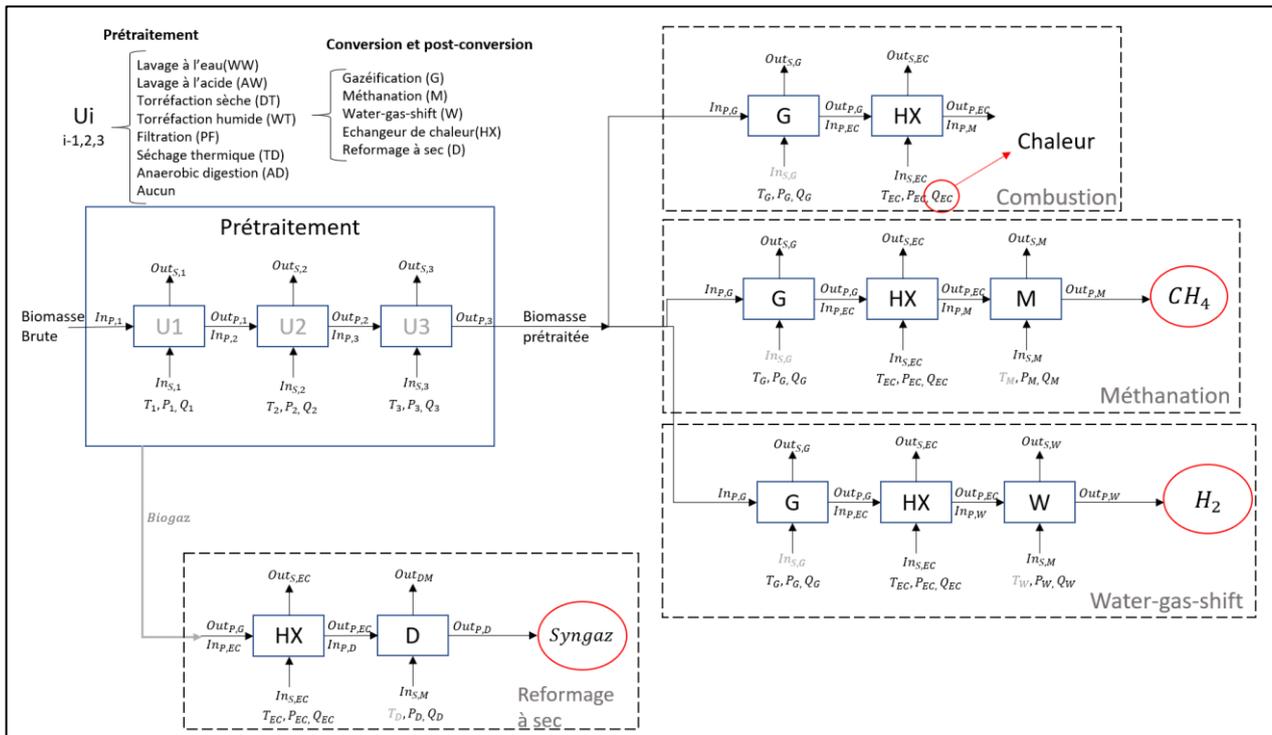


Figure 25 Schéma complet de la chaîne de valorisation.

Dans le cas de la production de chaleur, la biomasse issue du prétraitement est brûlée (combustion) et la chaleur disponible est évaluée par un bilan d'énergie côté gaz de combustion en considérant une étape d'échange de chaleur. L'échangeur de chaleur n'est pas complètement modélisé, la chaleur échangée est calculée en fixant une température de sortie pour les gaz chauds.

Les scénarios de production de méthane et d'hydrogène sont identiques jusqu'à l'étape de gazéification de la biomasse. Après celui-ci, un réacteur pour la méthanation ou pour la conversion du gaz à l'eau est utilisée pour enrichir le gaz de synthèse en CH_4 ou H_2 .

En complément de ces scénarios, il est aussi possible d'avoir l'opération de digestion anaérobie dans le prétraitement. Le cas échéant, deux voies se présentent pour le procédé de valorisation, soit il s'arrête à la production de biogaz, soit un étage de reformage à sec est ajouté pour la production préférentielle de syngaz.

3.2.1 Superstructure d'optimisation – Étape de prétraitement

La superstructure de prétraitement a été créée en utilisant les modèles mathématiques développés précédemment et à partir de l'utilisation de variables binaires $y_{BT,ST}$ traduisant l'existence (ou non) de la brique technologique « BT » à l'étage « ST » de la chaîne de prétraitement globale contenant un nombre maximal d'étages (n_{ST}) préalablement défini. Cette superstructure comprend donc toutes les opérations unitaires possibles et les connexions potentielles entre elles.

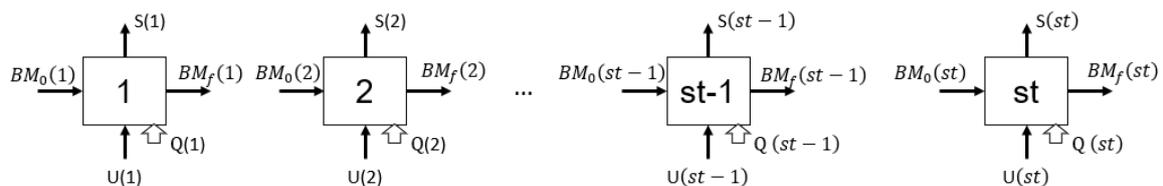


Figure 26 Schéma bloc de la superstructure de prétraitement.

Le schéma présenté dans la Figure 26 illustre la superstructure du prétraitement dont les courants BM_0 , BM_f , S , U et Q sont, respectivement des tableaux de valeurs contenant les informations relatives à l'entrée de biomasse, la sortie de biomasse, la sortie secondaire et la consommation énergétique de chaque opération unitaire dans la séquence de prétraitement.

Le concept de cette superstructure est d'avoir un certain nombre de places potentielles (des étages) pouvant être occupées par des briques technologiques, et constituant, une fois assemblées, le procédé global. Lorsqu'une des briques technologiques de prétraitement apparaît dans un étage, il faut que les équations correspondant à son modèle mathématique (\mathcal{F}_{BT}) soient intégrées en tant que contraintes du problème général d'optimisation. Ainsi, toutes les équations qu'elle englobe sont satisfaites ce qui donne accès aux grandeurs d'intérêt de cette brique (débits et composition des courants matière, consommation énergétique, CAPEX, OPEX, PCI final etc) pour permettre enfin d'estimer sa contribution à la fonction objectif.

Afin que le problème soit linéaire par rapport aux variables binaires, la méthode du *BigM* a été utilisée (équation ci-dessous).

$$\forall st \quad -BigM(1 - y_{BT,ST}) \leq \mathcal{F}_{BT} \leq BigM(1 - y_{BT,ST}) \quad (103)$$

$$\mathcal{F}_{BT} \in \mathbb{R}^{dim}, BigM \in \mathbb{R}^{dim}$$

$$y_{BT,ST} \in \{0; 1\}^{n_{BT} \times n_{ST}}$$

Où *BigM* désigne un tableau de « grandes » valeurs prédéfinies et avec les mêmes dimensions de \mathcal{F}_{BT} (*dim*, égale au nombre d'équations dans le modèle) permettant à chaque équation du modèle de brique technologique de ne pas être contraint lorsque $y_{BT,ST}$ vaut 0 et de contraindre chacune des composantes du vecteur \mathcal{F}_{BT} à 0 lorsque la brique technologique est présente $y_{BT,ST} = 1$

A titre d'exemple, considérons une chaîne de prétraitement composée de 4 étages, avec un enchaînement lavage à l'acide, filtration, séchage et aucune brique en 4^{eme} place. Dans ce cas, $y_{BT,ST}$ vaut 1 pour les paires [Lavage à l'acide, 1], [Filtration, 2], [Séchage thermique, 3] et elle vaut zéro pour toutes les autres combinaisons [BT,ST]. En utilisant la formulation (équation (103)), les contraintes suivantes apparaissent dans le problème d'optimisation.

$$st = 1 \quad \mathcal{F}_{AW} [BM_f(1), S(1), U(1), Q(1)] = 0 \quad (104)$$

$$st = 2 \quad \mathcal{F}_{PF} [BM_f(2), S(2), U(2), Q(2)] = 0 \quad (105)$$

$$st = 3 \quad \mathcal{F}_{TD} [BM_f(3), S(3), U(3), Q(3)] = 0 \quad (106)$$

$$st = 4 \quad BM_f(4) = BM_0(4) = BM_f(3) \quad (107)$$

$$[S(4), U(4), Q(4)] = \vec{0} \quad (108)$$

Ainsi, les modèles pour chacune de ces technologies seront utilisés pour calculer les courants en entrée et sortie de chacun des 4 étages du procédé global.

Par ailleurs, il est considéré que chaque étage du prétraitement ne peut pas avoir plus d'une opération unitaire et ces opérations ne peuvent pas se répéter dans un premier temps, cela été imposée par les contraintes ci-dessous :

$$\forall ST \quad \sum_{BT} y_{BT,ST} \leq 1 \quad (109)$$

$$\forall BT \quad \sum_{ST} y_{BT,ST} \leq 1 \quad (110)$$

Lorsqu'un des étages du prétraitement n'est pas occupé par une brique technologique, plusieurs résultats sont possibles, car cet espace vide peut se trouver à n'importe quelle position, parmi les étages, pour une « même configuration » de prétraitement, ci-dessous, un exemple de ceci est illustré :

- Torrification humide ; vide ; filtration.
- Vide ; torrification humide ; filtration.
- Torrification humide ; filtration ; vide.

Pour éviter ce genre de résultat, la contrainte topologique suivante a été aussi mise en place.

$$\sum_{BT} y_{BT,ST-1} \geq \sum_{BT} y_{BT,ST} \quad (111)$$

Concernant les courants d'entrée principale traversant le prétraitement, l'entrée de la biomasse dans la première opération unitaire de prétraitement correspond à la biomasse brute de départ (*RBM*), pour la suite, les entrées principales sont les sorties principales des étages en amont. Au final, la biomasse prétraitée (*PTB*) est la sortie principale du dernier étage de prétraitement. Ces considérations se traduisent mathématiquement par les contraintes suivantes :

$$ST = 1 \quad BM_0(ST) = RBM \quad (112)$$

$$\forall ST > 1 \quad BM_0(ST) = BM_f(ST) \quad (113)$$

$$ST = nST \quad BM_f(ST) = PTB \quad (114)$$

.

D'autres contraintes, propres à chacune des briques technologiques peuvent également grossir le nombre des contraintes « inégalité » du problème général. Ainsi, il est possible d'imposer que l'humidité d'entrée de la biomasse dans l'opération unitaire de torrification sèche doit être inférieure ou égale à 10% pour garder une performance correcte de cette technologie d'après la littérature (Q. V. Bach et al., 2017).

$$\forall ST \quad x_{BM_0}^{hum} - 0,1 \leq (1 - y_{DT,ST}) \quad (115)$$

3.2.2 Courants de matière

La Figure 25, propose une représentation générique pour l'ensemble des briques technologiques considérées dans ce travail.

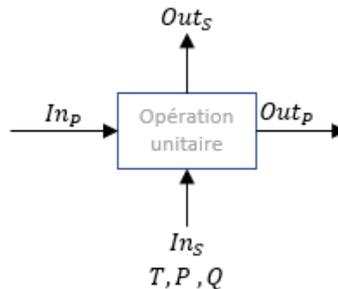


Figure 27 Schéma bloc d'une brique technologique quelconque dans la chaîne de valorisation.

Comme il l'a été montré dans la partie dédiée à la description des modèles mathématiques de chacune des opérations unitaires, leurs courants matières ne sont pas caractérisés de la même façon suivante qu'elles appartiennent au prétraitement ou à la conversion et post-conversion.

Dans le cas du prétraitement, les courants matières sont décrits en fonction du débit massique total, des analyses proche et ultime et de la composition nutritionnelle. Pour la digestion anaérobie, le flux de « sortie secondaire » est, spécialement, défini en fonction du biogaz (CH_4 et CO_2).

En ce qui concerne la gazéification, considérée comme totale par rapport à la matière organique entrante, seules les espèces gazeuses sont considérées en sortie principale et les cendres en sortie secondaire. Finalement, pour les technologies de post-conversion, les courants d'entrée et sortie n'ont que des composés en phase gaz.

En rapport avec la Figure 25 et les descriptions des modèles, nous allons avoir les connexions suivantes entre les étapes en courants de matière :

Prétraitement-Gazéification/combustion :

Entrée de biomasse dans le gazéifieur (BM), biomasse en sortie du prétraitement (BM_f (ST= nST) ou PTB) :

$$\dot{m}_{BM} = \dot{m}_{PTB \text{ ou } BM_f} \quad (116)$$

$$\forall p \in \{org, cen, hum\} \quad x_{BM}^p = x_{PTB}^p \quad (117)$$

$$\forall ult \in \{C, H, O, N, S\} \quad x_{org}^{ult} = x_{PTB}^{ult} \quad (118)$$

Gazéification-Méthanation catalytique/Conversion du gaz-à-l'eau :

Entrée de gaz dans le réacteur catalytique (G₀), sortie de la gazéification (GP) :

$$\forall j \in \{O_2, CO, CO_2, H_2O, CH_4, H_2, H_2S, N_2\} \quad F_{G_0}^j = F_{GP}^j \quad (119)$$

Digestion anaérobie – Reformage à sec :

Entrée de gaz dans le reformage à sec (G₀), sortie de la digestion anaérobie :

$$\forall j_{dig} \in \{CH_4, CO_2\} \quad F_{G_0}^j = \frac{\dot{m}_{AD,f}^{j_{dig}}}{MM_{j_{dig}}} \quad (120)$$

3.2.3 Variables d'optimisation de la chaîne complète de valorisation

Cette section est consacrée au recensement des variables d'optimisation associées à chaque opération unitaire. Ces variables d'optimisation correspondent aux spécifications décrites pour chaque brique technologique mais qui sont libérées pour être déterminée par l'algorithme d'optimisation dans le cas de la conception de la chaîne de valorisation globale.

Tableau 64 Variables d'optimisation dans la chaîne de valorisation.

Étape	Opération unitaire	Variable(s)
Prétraitement	Toutes	Existence et emplacement dans la chaîne (variables binaires)
	Séchage thermique	Fraction d'eau après séchage
	Torréfaction sèche	Temps de séjour et température
	Digestion anaérobie	Temps de séjour
Conversion	Gazéification/Combustion	Débit d'agent gazéifiant
Post-conversion	Méthanation	Température, Configuration du réacteur (diamètre, longueur et nombre de tubes)
	Conversion du gaz à l'eau	Température, Configuration du réacteur (diamètre, longueur et nombre de tubes)
	Reformage à sec	Température, Configuration du réacteur (diamètre, longueur et nombre de tubes)

Le problème d'optimisation de la chaîne de valorisation contient donc des variables discrètes ($y_{BT,ST}$) et des variables continues ($x_{C_{opt}}$), ainsi que des relations non-linéaires entre les variables. Tout cela permet de classer le problème présenté dans cette thèse comme un problème MINLP (Mixed Integer Nonlinear Programming).

Comme il a déjà été montré les modèles utilisés sont caractérisés par des ensembles d'équations ($\mathcal{F}_{\text{étape}} = 0 \forall \text{étape} \in \{\text{prétraitement (PT), gazéification/combustion (GAZ), conversion catalytique (MET, WGS, RAS)}\}$) permettant de calculer les courants de matière, la consommation énergétique et les coûts des différentes opérations unitaires.

En plus de ces équations, qui constituent les contraintes égalité du problème d'optimisation, nous allons ajouter des contraintes inégalités liées à l'opération de chacune de ces briques et aux valeurs limites associées. Elles sont listées ci-dessous ainsi que les variables auxiliaires introduites dans le modèle de gazéification.

Tableau 65 Liste de variables auxiliaire ajoutées au modèle de gazéification.

Variable auxiliaires	Description
Ratio équivalent stœchiométrique (ER)	Rapport entre la quantité de d'oxygène approvisionnée par l'agent gazéifiant et la quantité stœchiométrique pour oxyder complètement la biomasse.
Régime d'opération (y_{reg})	Variable binaire indiquant le régime d'opération (gazéification ou combustion), vecteur à deux entrées. (y_{reg}^{comb} et y_{reg}^{gaz}).
Type de gazéifieur (y_{Type})	Variable binaire indiquant quel type de gazéifieur utiliser selon la température pour réaliser l'évaluation économique, vecteur à deux entrées. (y_{Type}^{LF} et y_{Type}^{LE}).

Tableau 66 Liste d'inéquations du modèle de gazéification.

$$ER = \frac{F_{AG}^{O_2} \cdot MM_{O_2}}{\dot{m}_{BM} \cdot x_{BM}^{org} \left(\frac{32}{12} \cdot x_{org}^C + 8 \cdot x_{org}^H + x_{org}^S - x_{org}^O \right)} \quad (121)$$

$$ER > 0,2 \cdot y_{reg}^{gaz} + 1,2 \cdot y_{reg}^{comb} \quad (122)$$

$$ER < 0,6 \cdot y_{reg}^{gaz} + 2,0 \cdot y_{reg}^{comb} \quad (123)$$

$$y_{reg}^{gaz} + y_{reg}^{comb} = 1 \quad (124)$$

$$T_G < 1143 \cdot y_{Type}^{LF} + 1700 \cdot y_{Type}^{LE} \quad (125)$$

$$y_{Type}^{LE} + y_{Type}^{LF} = 1 \quad (126)$$

Tableau 67 Liste d'inéquations du modèle de réacteur catalytique.

$$u_{gaz}(Z = 0)(m/s) \leq 60 \quad (127)$$

$$u_{gaz}(Z = 0)(m/s) \geq 1 \quad (128)$$

$$\frac{L_{reac}}{D_{reac}} \leq 50 \quad (129)$$

$$\frac{L_{reac}}{D_{reac}} \geq 10 \quad (130)$$

Pour compléter le modèle de gazéification, la première variable définie a été le ratio équivalent stœchiométrique qui permet de caractériser si l'opération représentée par le modèle d'équilibre est une gazéification ($0,2 < ER < 0,6$) ou une combustion ($1,2 < ER < 2,0$). Compte tenu de la discontinuité sur les intervalles de ER entre les deux régimes, nous avons utilisé les variables auxiliaire y_{reg}^{comb} et y_{reg}^{gaz} pour définir les contraintes sur ER (équations (122)-(123)). La variable y_{reg} est un vecteur à deux entrée (l'une pour la combustion et l'autre pour la gazéification). Un autre usage de ce type variable se fait au niveau de l'évaluation économique dans le modèle de gazéification où nous souhaitons calculer différemment le CAPEX selon le type de gazéifieur.

Concernant les réacteurs catalytiques, les contraintes supplémentaires restreignent la vitesse superficielle du gaz dans l'intervalle [1 ;60 m/s] et le rapport entre longueur et diamètre du réacteur entre 10 et 50.

Par ailleurs, nous retrouvons sur le modèle de réacteur catalytique la possibilité d'avoir un réacteur composé de plusieurs tubes qui est aussi une variable d'optimisation ($N_{tubes} \in \mathbb{Z} \wedge N_{tubes} \in [1; 400]$). Pour borner les diamètres des tubes, nous allons nous appuyer sur les ordres de grandeurs retrouvés dans la littérature (Balaji et al., 2020; Er-Rbib H. & Bouallou C., 2013; Uebbing et al., 2020).

Ainsi, $D_{MET}, D_{WGS}, D_{RAS} \in \mathbb{R} \wedge D_{MET} \in [2mm; 30mm], D_{WGS} \in [2mm; 100mm]$ et $D_{RAS} [2mm; 300mm]$.

3.2.4 Initialisation du problème d'optimisation

L'initialisation des variables impliquées dans chacun des scénarios envisagés est réalisée en résolvant les modèles de chaque brique technologique à une valeur imposée pour les variables d'optimisation. Cela est l'équivalent à simuler chacune des opérations unitaires comme démontré aux paragraphes d'application des modèles.

Pour la configuration initiale du prétraitement, la méthodologie appliquée lors de la validation de la superstructure d'optimisation (Paragraphe 4.1) est utilisée ce qui correspond à initialiser l'agencement des briques technologiques avec le meilleur procédé de prétraitement pour la gazéification ou combustion directe sous les hypothèses posées.

4 Résultats et discussions

L'ensemble de résultats présentés lors de ce chapitre concerne à l'exploitation de l'outil d'optimisation développé dans la détermination de procédés/chaîne de valorisation de valorisation optimaux.

La première partie des résultats correspond à la validation de la superstructure conçue pour l'étape de prétraitement. Cette validation se fait par la confrontation des résultats obtenus en utilisant cette superstructure et ceux obtenus par une analyse dite systématique pour trois problèmes différents de prétraitement.

La deuxième partie est consacrée à l'application de l'outil d'optimisation dans la réalisation d'études de cas où différents types de biomasse brute à valoriser et de produit final sont envisagés.

D'abord, la chaîne de valorisation ne sera alimentée qu'avec un seul type d'algues pour chaque étude de cas. Mais, dans le cas de la production de syngaz, il sera également envisagé que la chaîne de valorisation puisse être alimentée par un mélange de microalgues et macroalgues. Les caractéristiques des biomasses utilisées comme ressources pour les études de cas sont répertoriées au Tableau 68. Pour les compositions et pouvoir calorifique, les données de la littérature ont été directement obtenues selon le type de biomasse (Q. V. Bach et al., 2017; P. Wu et al., 2021; Fremaux et al., 2015). En ce qui concerne les débits maximaux, ils ont été définis comme suit :

- Microalgues : nous avons considéré une productivité moyenne en culture égale à 160 kg de matière sèche/jour/ha (Slade & Bauen, 2013) et un réacteur d'1 ha de surface. L'humidité après récolte primaire est adoptée à 90% à partir des données reportées par (Weschler et al., 2014). Compte tenu de ces valeurs, le débit maximal de micro algues pouvant alimenter la chaîne de valorisation est de 64,8 kg/h de biomasse brute ou 6,48 kg/h de matière sèche.
- Macroalgues : nous avons utilisé une valeur de 60 000 m³ d'algues ramassées par an, cette valeur a été fixée à partir des données de ramassage d'algues vertes en Bretagne reportées par le Centre d'Étude et Valorisation d'Algues (CEVA)(CEVA, 2018). Pour estimer le débit

massique d'algues, nous avons supposé une teneur en humidité égale à 95% et, par conséquent, une masse volumique assimilée à 1000 kg/m³. Compte tenu de ces valeurs, le débit maximal de Macroalgues pouvant alimenter la chaîne de valorisation est de 8 316,00 kg/h de biomasse brute ou 415,8 kg/h de matière sèche.

- Déchet de bois : pour cette biomasse le débit maximal est défini au cas par cas selon les résultats obtenus pour les autres biomasses. Dans un premier temps, seule sa composition est présentée.

Tableau 68 Analyses proches, ultimes et biochimiques des biomasses investiguées (*C. Vulgaris*, *Ulva Lactuca* et déchet de bois), leurs PCI et débits maximaux.

Caractéristique	<i>Chlorella vulgaris</i> (CV)	<i>Ulva lactuca</i> (UL)	Déchet de bois (DB)
Analyse proche (% en base humide)			
Humidité	90,00	95,00	8,78
Matière organique	9,10	3,34	90,17
Cendres	0,90	1,66	1,05
Analyse élémentaire (% en base sèche sans cendres)			
C	53,01	35,6	49,60
H	8,67	7,20	6,05
O	35,05	52,20	44,11
N	3,26	2,80	0,22
S	0,01	2,20	0,02
Analyse biochimique (% en base sèche sans cendres)			
Carbohydrates	56,92	52,3	-
Lipides	14,84	2,20	-
Protéines	22,25	15,9	-
Débit maximal et pouvoir calorifique			
PCI (MJ/kg brut)	1,84	0,59	18,40
Débit maximal (kg/s)	0,018	2,314	-

4.1 Validation de la superstructure de prétraitement

La méthodologie d'optimisation appliquée à l'étape de prétraitement (superstructure) va être validée à partir d'une étude systématique réalisée sur la combinaison des briques technologiques disponibles pour le prétraitement. Lors de cette analyse, ce dernier est considéré comme une succession de 4 étages au maximum. Compte tenu du nombre de briques par ailleurs considérées, 516 configurations potentielles peuvent être envisagées. Les opérations unitaires considérées sont le lavage à l'eau (WW), le lavage à l'acide (AW), la filtration (PF), la torréfaction humide (WT), la torréfaction sèche (DT) et le séchage thermique (TD). Autour de ces assemblages possibles, trois critères deux principaux critères vont être analysés à partir d'un cas de base : l'humidité initiale de la biomasse brute ; et la teneur en cendres finale de la biomasse résultante du prétraitement. Il sera donc recherché, dans ce qui suit, de déterminer le meilleur prétraitement dans ces configurations. Pour qualifier la chaîne de prétraitement finalement retenue, un critère, dénommé potentiel énergétique (PE) est défini et se calcule à partir de l'équation ci-dessous :

$$PE = \frac{\dot{m}_{PTB} \cdot PCI_{PTB} - Q_{PT}}{\dot{m}_{RBM} \cdot (1 - x_{RBM}^{hum})} \quad (131)$$

Il décrit la différence entre le débit énergétique du courant de biomasse prétraitée ($\dot{m}_{PTB} \cdot PCI_{PTB}$) et la consommation énergétique de la séquence de prétraitement employée (Q_{PT}) ramenée au débit de matière sèche de biomasse brute ($\dot{m}_{RBM} \cdot (1 - x_{RBM}^{hum})$).

Il sera utilisé dans ce qui suit comme critère de différenciation des différentes chaînes de prétraitement possibles, en l'utilisant comme fonction objectif du problème d'optimisation structurelle du prétraitement. On peut noter que, pour cette étude, les seules variables d'optimisation sont les variables binaires traduisant l'existence, ou non, de la brique technologique « BT » à l'étage « ST ». Le problème d'optimisation est formulé ci-dessous :

$$\left\{ \begin{array}{l} \max_{y_{BT,ST}} PE \\ BT \in \{WW, AW, PF, WT, DT, TD\} \\ ST \in \{1,2,3,4\} \\ y_{BT,ST} \in \{0;1\}^{n_{BT} \times n_{ST}} \\ \mathcal{F}_{PT} = 0 \end{array} \right.$$

Afin de valider la méthodologie, cette méthode reposant sur l'utilisation d'un algorithme d'optimisation va être comparée à une méthodologie où toutes les 516 configurations possibles sont systématiquement évaluées.

Trois cas différents vont être mis en œuvre pour confronter les deux analyses :

- Cas 1 : La biomasse brute entrant dans le prétraitement possède une humidité initiale de 73% ;
- Cas 2 : La biomasse brute entrant dans le prétraitement possède une humidité initiale de 90% ;
- Cas 3 : Cette dernière biomasse est considérée, mais on ajoute des contraintes sur la fraction des cendres et sur le pouvoir calorifique de la biomasse prétraitée. Pour les cendres, une teneur maximale de 8% (en base humide) a été choisie (il s'agit d'une valeur similaire au contenu en cendres d'autres biomasses comme la paille ou l'écorce) avec un PCI minimal de 21,6 MJ/kg pour que le contenu énergétique de la biomasse prétraitée reste autour de celui des charbons de rang inférieur (valeurs de référence pris de (Caillat et al., 2010)).

La biomasse en question est la *Chlorella Vulgaris* dont débit, composition et pouvoir calorifique se retrouvent dans le Tableau 68. Les données relatives au courant d'entrée de biomasse sont les seuls nécessaires au calcul. Enfin, l'humidité maximale sera limitée à 10% pour tous les cas, humidité convenant à la plupart des applications (Hosseinizand et al., 2018).

Pour mettre en place la méthodologie d'optimisation, nous avons utilisé les solveurs DICOPT et CONOPT4 intégrés dans le logiciel GAMS Optimization tandis que, pour réaliser l'analyse systématique un code en Python a été développé avec une formulation explicite des équations des modèles des briques technologiques.

4.1.1 Cas 1

Pour l'identification des meilleures séquences de prétraitement et la discussion des résultats, le potentiel énergétique a été subdivisé en deux parties, l'une indiquant le contenu énergétique de la biomasse prétraitée (UH) et l'autre, la consommation totale énergétique du prétraitement (ED) (en base sèche). Les expressions pour ces deux critères sont présentées ci-dessous ainsi que le potentiel énergétique en résultant.

$$UH = \frac{\dot{m}_{PTB} \cdot PCI_{PTB}}{\dot{m}_{RBM} \cdot (1 - x_{RBM}^{hum})} \quad (132)$$

$$ED = \frac{Q_{PT}}{\dot{m}_{RBM} \cdot (1 - x_{RBM}^{hum})} \quad (133)$$

$$PE = UH - ED \quad (134)$$

Afin de rendre plus lisible le résultat de l'analyse systématique et de ne pas encombrer le graphique avec les 516 résultats, seules les configurations possédant une humidité finale inférieure à 10% et un potentiel énergétique positif sont reportés en Figure 28.

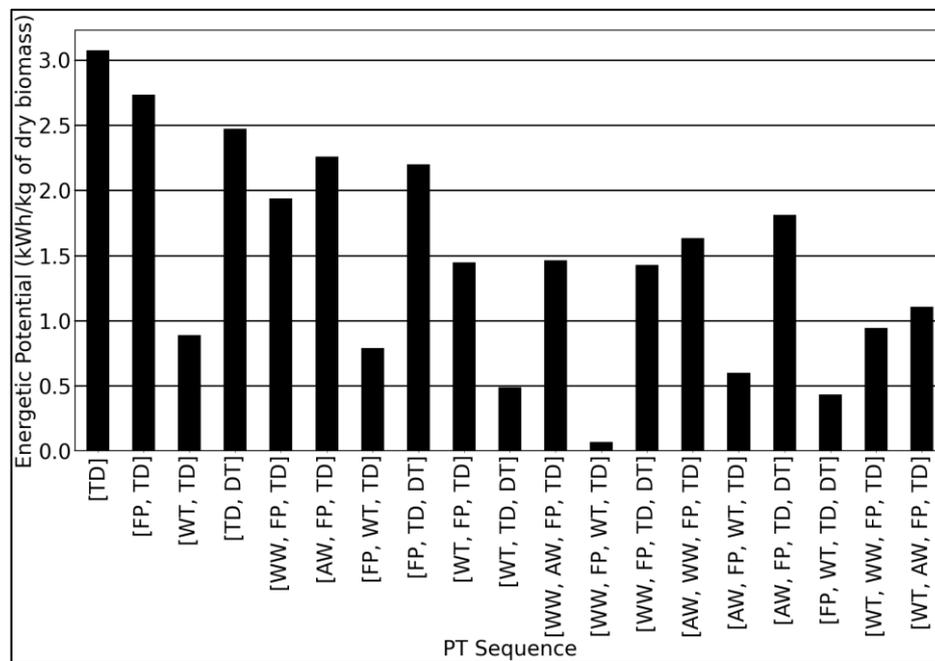


Figure 28 Potentiels énergétiques de séquences de prétraitement présélectionnées. Cas1 – Analyse systématique. Validation de la superstructure d'optimisation.

Parmi ces séquences, celle qui présente le potentiel énergétique le plus élevé est composée uniquement par une opération unitaire, le séchage thermique (PE = 3.06

kWh/kg). Cette solution semble appropriée car le séchage thermique est la seule technologie permettant de réduire suffisamment l'humidité de la biomasse pour respecter la contrainte. Aussi, le fait d'utiliser une seule brique technologique permet de limiter les dépenses énergétiques de la chaîne de prétraitement, comme on peut l'observer en Figure 28. On peut également remarquer que les meilleures séquences sont composées de 3 briques technologiques au maximum (le nombre de briques technologiques augmente de la gauche à la droite).

Le résultat correspondant à l'utilisation de l'algorithme d'optimisation conduit à un résultat tout à fait identique comme en atteste les valeurs reportées au Tableau 69 et au Tableau 70.

Tableau 69 Résultats du problème d'optimisation, valeurs des variables d'optimisation et de la fonction objectif. Cas 1. Validation de la superstructure d'optimisation.

Variable d'optimisations	Potentiel énergétique (kWh/kg)
$y_{TD,1} = 1$ $\forall [BT, ST] \neq [TD, 1] y_{BT,ST} = 0$	3,06

Tableau 70 Caractéristiques du courant de biomasse prétraitée calculée par l'analyse systématique et par l'analyse basée sur l'optimisation. Cas 1. Validation de la superstructure d'optimisation.

Variable	Systématique	Optimisation
\dot{m}_{PTB} (g/s)	5,40	5,40
$x_{PTB}^{hum\ bh}$	10,00%	10,00%
$x_{PTB}^{hum\ bh}$	81,88%	81,88%
$x_{PTB}^{cen\ bs}$	9,02%	9,02%
PCI (MJ/kg) ^{bh}	16,59	16,59

bh – base humide
bs – base sèche

4.1.2 Cas 2

Dans le cas 2, le même type d'évaluation a été faite en modifiant de l'humidité de la biomasse initiale. En appliquant les règles de représentation identiques à celles décrites au cas 1 pour la présélection des séquences, on peut produire l'histogramme suivant :

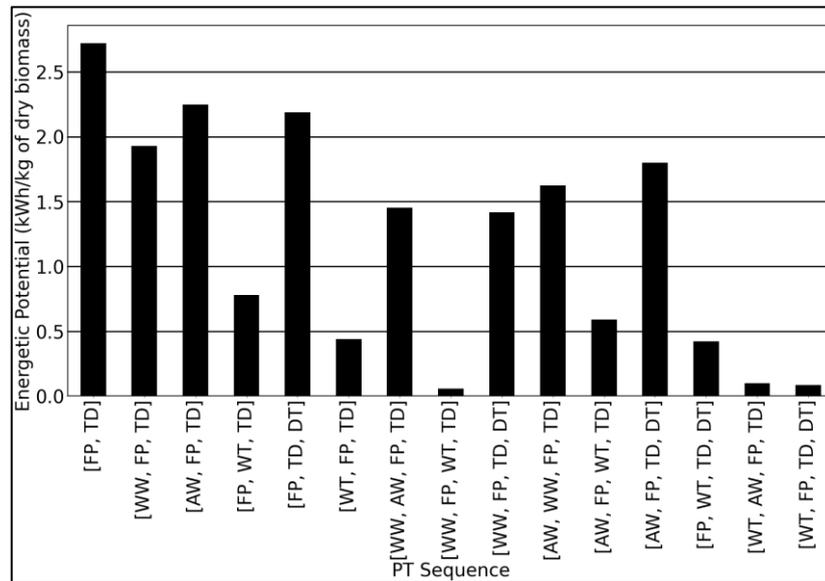


Figure 29 Potentiels énergétiques de séquences de prétraitement présélectionnées. Cas 2. Validation de la superstructure d'optimisation.

Parmi les séquences de prétraitement affichées, celle qui possède le potentiel énergétique le plus important est composée d'une étape de filtration et d'une étape de séchage thermique ($PE = 2,72$ kWh/kg). Par rapport au Cas 1, la biomasse brute du Cas 2 est plus humide, ce qui signifie que plus d'eau doit être éliminée pour atteindre le seuil de 10%. L'utilisation de la filtration, en plus du séchage, permet de réduire la teneur en eau dans la biomasse en consommant peu d'énergie en comparaison du séchage thermique, mais cette brique technologique est limitée en termes de fraction d'eau dans la biomasse filtrée (73%) ce qui implique le besoin de séchage complémentaire pour atteindre l'humidité de consigne. Pour mieux comprendre ce résultat, la Figure 30 ci-après montre les valeurs d'ED et UH des séquences les plus performantes pour la biomasse dans le Cas 2 en comparaison avec une séquence composée uniquement par le séchage thermique.

Sur la Figure 30, il est possible de noter qu'en utilisant seulement le séchage thermique pour prétraiter la biomasse du Cas 2, la consommation énergétique du prétraitement est plus importante que le contenu énergétique dans la biomasse

prétraitée, ce qui résulte en un potentiel énergétique négatif ($ED > UH$) attribué à la haute consommation énergétique du séchage thermique par kilogramme d'eau éliminée.

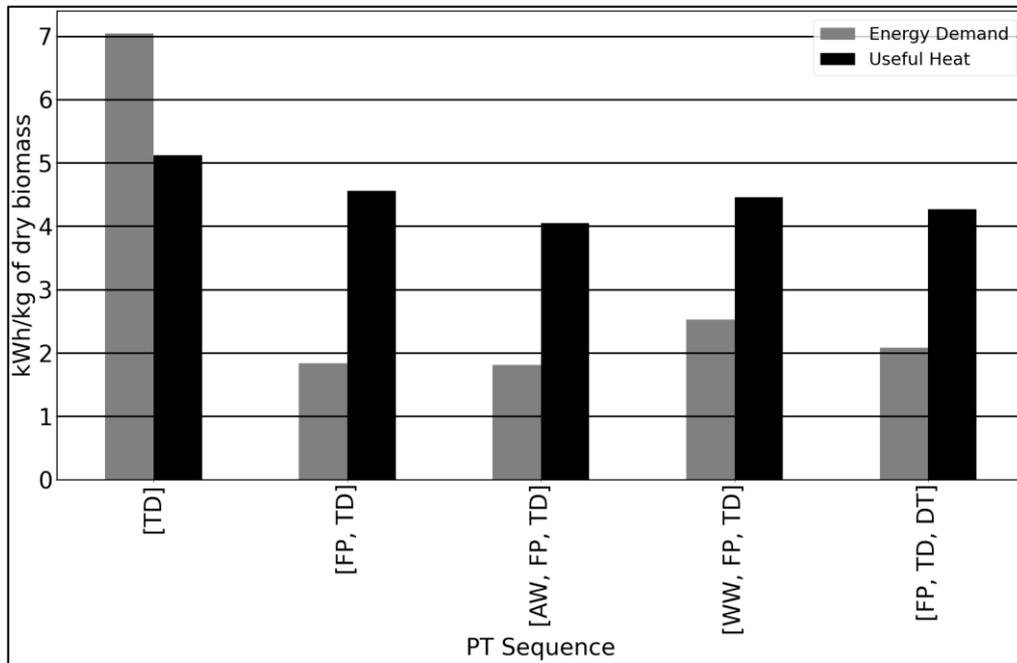


Figure 30 Contenus énergétiques des biomasses prétraitées et demandes énergétiques des meilleures séquences pour le deuxième cas et la meilleure du cas 1 (Séchage thermique). Cas 2. Validation de la superstructure d'optimisation.

De même que pour le Cas 1, les résultats obtenus par la méthode d'optimisation sont concordants avec ceux obtenus pour l'analyse systématique (Tableau 71 et Tableau 72).

Tableau 71 Résultats du problème d'optimisation, valeurs des variables d'optimisation et de la fonction objectif. Cas 2. Validation de la superstructure d'optimisation.

Variables d'optimisation	Potentiel énergétique (kWh/kg)
$y_{PF,1} = 1$	2,72
$y_{TD,2} = 1$	
$\forall [BT, ST] \neq [PF, 1] \cup [TD, 2] y_{BT,ST} = 0$	

Tableau 72 Caractéristiques du courant de biomasse prétraitée calculée par l'analyse systématique et par l'analyse basée sur l'optimisation. Cas 2. Validation de la superstructure d'optimisation.

Variable	Systématique	Optimisation
\dot{m}_{PTB} (g/s)	1,78	1,78
$x_{PTB}^{hum\ bh}$	10,00%	10,00%
$x_{PTB}^{hum\ bh}$	81,88%	81,88%
$x_{PTB}^{cen\ bs}$	9,02%	9,02%
PCI (MJ/kg) ^{bh}	16,59	16,59

bh – base humide
bs – base sèche

4.1.3 Cas 3

Pour ce dernier cas, deux contraintes supplémentaires sont ajoutées par rapport au Cas 2 : teneur en cendres inférieure à 8% et PCI final supérieur à 21.6 MJ/kg.

Comme on peut le remarquer sur la Figure 31 résultant de l'étude systématique, toutes les séquences ne permettent pas de respecter la contrainte de teneur en cendres maximale.

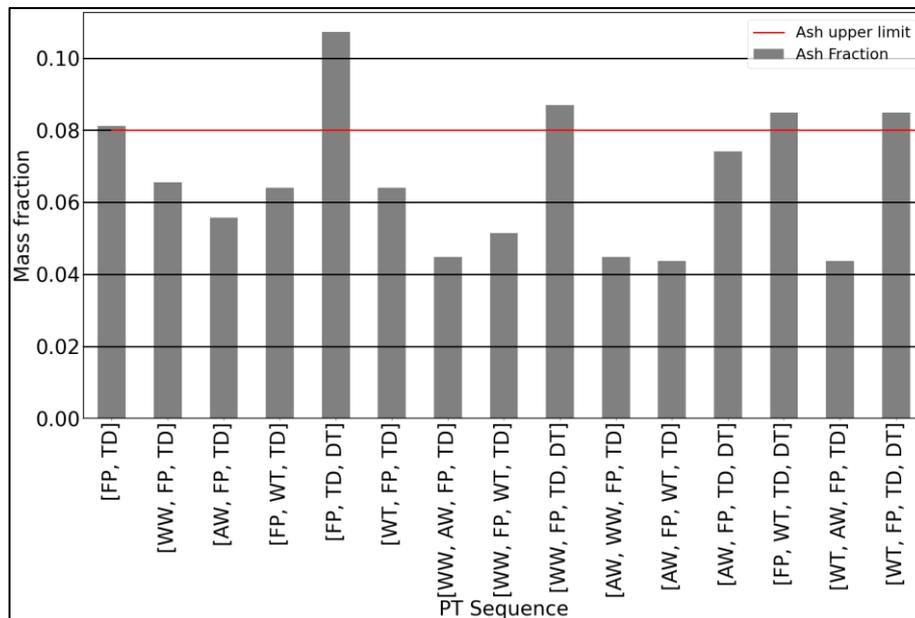


Figure 31 Fraction en cendres dans la biomasse prétraitée pour les séquences de prétraitement et seuil de composition. Cas 3. Validation de la superstructure de prétraitement.

Comme il est montré sur l'histogramme, parmi les 15 séquences ayant des valeurs positives de PE et respectant la contrainte sur l'humidité finale, 5 configurations ne permettent pas de respecter le critère relatif à la teneur maximale en cendres. Il reste

donc 10 séquences à évaluer au regard de leur pouvoir calorifique (voir figure ci-dessous). On peut remarquer que ces 10 séquences possèdent au moins une technologie permettant de réduire la teneur en cendres (lavage à l'eau (WW), lavage à l'acide (AW) ou torréfaction humide (WT)).

Finalement, parmi ces 10 séquences seules 3 conduisent à une biomasse dont le PCI dépasse 21,6 MJ/kg, comme le montre la Figure 32. Pour respecter la contrainte sur le PCI, on peut remarquer qu'en plus d'une technologie de réduction des cendres, ces procédés sont aussi composés par une opération unitaire de densification énergétique (torréfaction humide ou torréfaction sèche). Finalement, en comparant leurs potentiels énergétiques (Figure 33), il est possible de trouver la meilleure configuration de prétraitement.

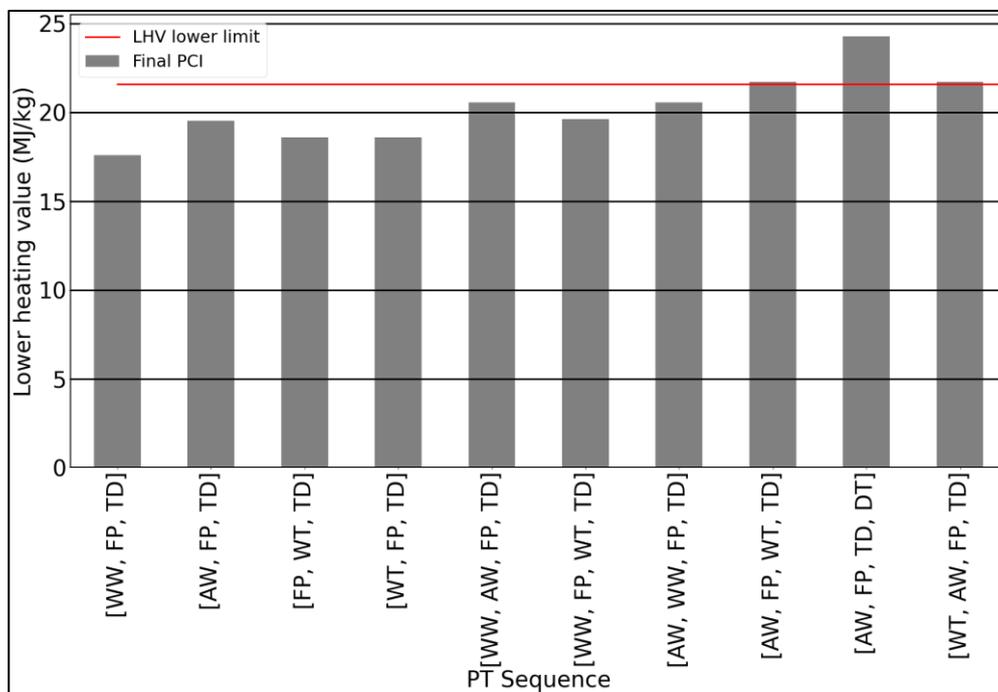


Figure 32 Pouvoir calorifique de la biomasse prétraitée pour les séquences de prétraitement et seuil de PCI. Cas 3. Validation de la superstructure de prétraitement.

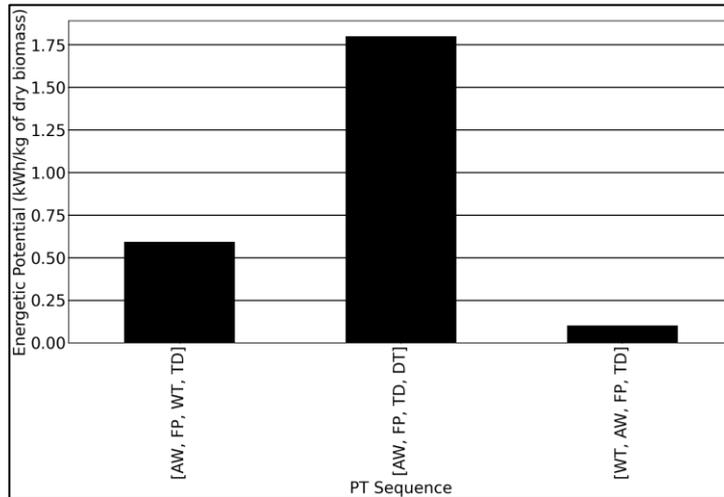


Figure 33 Potentiels énergétiques des prétraitements répondant aux contraintes sur les cendres et sur le PCI. Cas3. Validation de la superstructure d'optimisation.

Ainsi la séquence composée du lavage à l'acide, de la filtration, de la torréfaction sèche et du séchage est la meilleure. Le potentiel énergétique de cette chaîne de prétraitement est égal à 1,8 kWh/kg, la teneur en cendres dans la biomasse prétraitée s'élève à 7,41% et son pouvoir calorifique vaut 24,8 MJ/kg.

Comme les tableaux suivant le montrent, l'utilisation de la méthode d'optimisation conduit au même résultat :

Tableau 73 Résultats du problème d'optimisation, valeurs des variables d'optimisation et de la fonction objectif. Cas 3. Validation de la superstructure d'optimisation.

Variable d'optimisation	Potentiel énergétique (kWh/kg)
$y_{AW,1} = 1$ $y_{PF,2} = 1$ $y_{TD,3} = 1$ $y_{DT,4} = 1$ $\forall [BT, ST] \neq [AW, 1] \cup [PF, 2] \cup [TD, 3] \cup [DT, 4]$ $y_{BT,ST} = 0$	1,80

Tableau 74 Caractéristiques du courant de biomasse prétraitée calculée par l'analyse systématique et par l'analyse basée sur l'optimisation. Cas 3. Validation de la superstructure d'optimisation.

Variable	Systématique	Optimisation
\dot{m}_{PTB} (g/s)	1,01	1,01
$x_{PTB}^{hum\ bh}$	0,00%	0,00%
$x_{PTB}^{hum\ bh}$	92,59%	92,60%
$x_{PTB}^{cen\ bs}$	7,41%	7,40%
PCI (MJ/kg) ^{bh}	24,28	24,28

bh – base humide
bs – base sèche

4.1.4 Bilan

En appliquant la méthodologie d'optimisation développé dans ces travaux, il a été possible de trouver pour les 3 cas envisagés la meilleure séquence de prétraitement. Ces résultats ont été validés en les comparant à ceux obtenus par une analyse systématique évaluant l'ensemble des configurations possibles.

Pour le type de scénario qui a été présenté lors de ce paragraphe, il n'y a pas de différence majeure entre l'utilisation de l'analyse systématique ou celle par optimisation parce que le nombre d'étages et de briques technologiques possibles en prétraitement sont assez faibles. Par contre, lorsque le périmètre d'optimisation s'étend de manière à prendre en compte d'autres étapes (conversion et post conversion) dans le procédé de valorisation ainsi que les conditions opératoires des briques technologiques, l'analyse systématique deviendrait trop lourde en termes de temps de calcul et d'analyse des nombreuses configurations devant être évaluées.

De manière générale, ces études de cas ont révélé que plus le nombre d'opérations unitaires en prétraitement est grand, la consommation énergétique associée est importante. Aussi, pour la suite, où des études de cas intégreront non seulement des chaînes de prétraitement mais aussi des étapes de valorisation thermochimique, le nombre d'étage maximum de prétraitement sera dorénavant fixé à 3.

4.2 Études de cas

Afin de qualifier la méthodologie développée, elle va être appliquée à la conception de différentes chaînes de valorisation (incluant prétraitement et conversion thermochimique) permettant d'assurer :

- La production de méthane ;
- La production d'hydrogène ;
- La production de syngaz ;
- La production de chaleur.

Sauf indication contraire, dans toutes ces études, le débit d'alimentation et la composition de la biomasse algale seront considérées comme imposés. La biomasse algale, quant à elle, sera représentée par deux espèces : *Chlorella Vulgaris* (Microalgue/algue cultivée) et *Ulva Lactuca* (Macroalgue/algue invasive). Et, le déchet de bois représente la biomasse lignocellulosique.

Afin de pouvoir comparer les chaînes de valorisations obtenues dans chaque étude de cas, nous allons définir un indicateur, appelé taux de retour énergétique (TER). Il s'exprime comme le rapport entre la puissance thermique apportée au procédé de valorisation (somme des puissances thermiques de toutes les opérations unitaires) et la puissance énergétique produite sous la forme de vecteur énergétique (calculée à partir du PCI) ou de chaleur (exclusif du scénario de combustion directe). Le *TER* est calculé selon l'équation ci-dessous :

$$TER = \frac{\text{Puissance énergétique produite}}{\text{Puissance thermique consommée}} \quad (135)$$

Le procédé global de valorisation est le résultat d'un calcul d'optimisation dont la fonction objectif est associée à la productivité/coût de production de la chaîne complète. Les contraintes du problème, quant à elles, sont les modèles mathématiques représentant les briques technologiques impliquées et les liaisons entre ces modèles comme il l'a été décrit précédemment. Pour résoudre le problème d'optimisation formulé, le logiciel GAMS a été utilisé en exploitant les solveurs intégrés DICOPT (MIP) et CONOPT4 (NLP).

4.2.1 Production de méthane

Dans le périmètre de notre étude, deux grandes voies de production de méthane peuvent être envisagées. Ces voies sont listées ci-dessous :

- Méthanation catalytique du syngaz, lui-même issu du prétraitement et de la gazéification de biomasse ;
- Digestion anaérobie de la biomasse.

Le schéma-bloc représentant l'ensemble de ces voies est illustré au sein de la Figure 34.

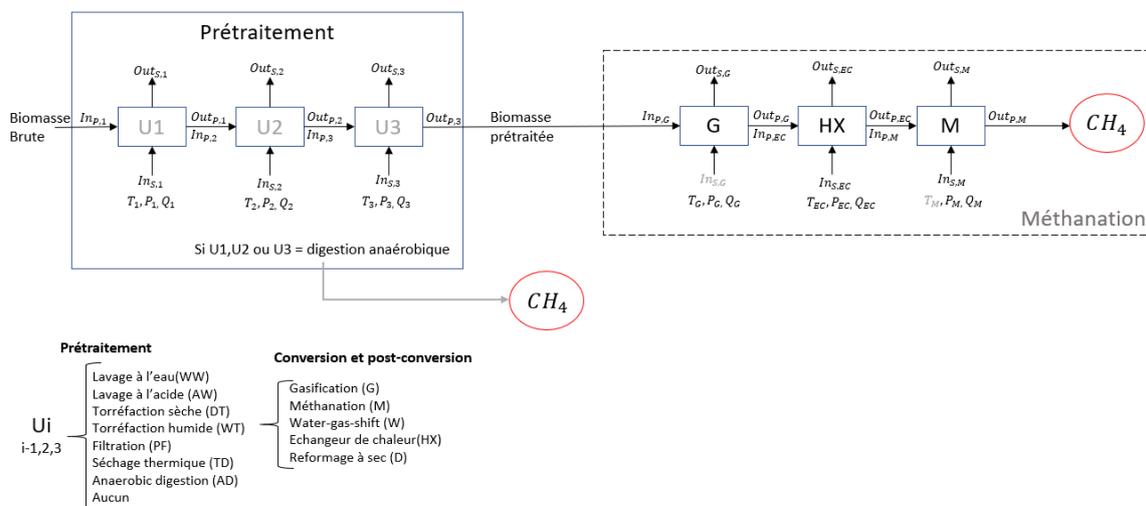


Figure 34 Schéma bloc de la chaîne de valorisation pour la production de méthane. Études de cas.

Dans le cas de la production de méthane, les études d'optimisation sont menées dans le cadre d'une analyse technico-économique de la chaîne de valorisation et de son analyse technique.

Lors de cette première étude de cas, la voie catalytique est adoptée comme objet d'étude et toutes les variables économiques sont présentées dans le but d'évaluer le coût de production de méthane. Cette évaluation a été réalisée pour deux contextes d'optimisation : la maximisation de la production de CH₄ dans un premier temps, puis, la minimisation du coût de production. Dans le premier contexte, le débit de biomasse brute est imposé selon le Tableau 68 et nous présentons les résultats obtenus pour deux types de biomasse algale (microalgues et macroalgues). Dans le deuxième, les caractéristiques des microalgues sont utilisées mais leur débit d'entrée devient une variable d'optimisation à part entière. Cette dernière configuration sera

également analysée en utilisant les déchets de bois comme biomasse brute en entrée du procédé de valorisation.

Finalement, une analyse purement technique, sans approche économique, sera mise en œuvre pour comparer la performance des voies de production de méthane identifiées pour un même type de biomasse algale. Cette analyse permettra d'évaluer les deux voies potentielles par rapport à leurs productivité et efficacité énergétique.

Pour la réalisation des études de cas, nous allons viser la maximisation de la production de méthane ou la minimisation du coût de production, le problème d'optimisation se formule de la manière suivante :

$$\begin{aligned} & \max_{x_{opt}, y_{BT,ST}} \text{Prod. } CH_4 \text{ (kg/h)} \\ & \min_{x_{opt}, y_{BT,ST}} \text{Coût de prod. (€/kg } CH_4) \\ & x_{opt} \in \mathbb{R}^{nxc} \\ & y_{BT,ST} \in \{0; 1\}^{nBT \times nST} \end{aligned}$$

Où nxc , nBT et nST sont, respectivement le nombre de variables d'optimisation continues (prises parmi celles listées au paragraphe 3.2.3), le nombre de briques technologiques considérées pour le prétraitement (7 digestion anaérobie y comprise) et le nombre d'étages potentiels de l'étape de prétraitement. Ce dernier a été fixé à 3 en raison des résultats obtenus sur la validation de la superstructure de prétraitement.

Les contraintes du problème et la fonction mathématique utilisée comme critère d'optimisation dépendent de la voie de valorisation finalement retenue.

En termes de fonction objectif, nous allons définir la production totale de CH_4 du procédé de valorisation selon le débit de CH_4 produit par méthanation catalytique ($F_{met}^{CH_4}$, kmol/h) ou par digestion anaérobie ($\dot{m}_{AD}^{CH_4}$, kg/j). Le coût de production, quant à lui, est calculé en intégrant l'investissement (CAPEX ramené à l'échelle journalière, avec 20 ans de temps d'amortissement), et les frais de fonctionnement (OPEX) du procédé de valorisation et de la production journalière. Ces grandeurs étant déterminées grâce aux modèles dédiés, nous pouvons calculer la fonction objectif de la manière suivante :

$$Prod. CH_4(kg/h) = \dot{m}_{AD}^{CH_4} / 24 + F_{met}^{CH_4} \cdot MM_{CH_4} \quad (136)$$

$$Coût\ de\ prod.\ (\text{€}/kg\ CH_4) = \frac{OPEX + \frac{CAPEX}{20 \cdot 300}}{Prod. CH_4 \cdot 24} \quad (137)$$

Pour les contraintes égalité, les deux voies de production potentielle de méthane englobent l'étape de prétraitement. Aussi le modèle développé pour la superstructure de prétraitement (\mathcal{F}_{PT}), intégrant les modèles de toutes les briques technologiques effectivement présentes dans la chaîne finale, sera une contrainte du problème d'optimisation sous la forme :

$$\mathcal{F}_{PT} = 0 \quad (138)$$

Par ailleurs, pour chaque cas spécifique, les contraintes suivantes s'appliquent :

- Méthanation catalytique :
 - Dans cette voie, les opérations de gazéification et de méthanation sont incluses dans le procédé global. Les modèles mathématiques qui y sont associés contraignent le problème d'optimisation, ainsi :

$$\mathcal{F}_{gaz} = 0 \quad (139)$$

$$\mathcal{F}_{met} = 0 \quad (140)$$

- La température opératoire du réacteur de méthanation est bornée entre 550 et 650 K et le gaz de synthèse est forcément plus chaud que cela (température minimale de gazéification ayant un seuil bas de 900 K). Il est donc nécessaire d'évacuer de la chaleur du courant gazeux entre la gazéification et la méthanation. Nous allons donc utiliser un échangeur de chaleur, et son modèle doit aussi intervenir en tant que contrainte dans le problème d'optimisation :

$$Q_{EC} = \sum_j F_j \int_{T_{gaz}}^{T_{met}} \overline{c}_{p_j}(T) dT \quad (141)$$

- De plus, l'opération unitaire de digestion anaérobie ne peut pas exister dans aucun étage du prétraitement pour cette voie. Cela se traduit mathématiquement par :

$$\sum_{ST} y_{AD,ST} = 0 \quad (142)$$

- Digestion anaérobie :
 - Puisque la digestion anaérobie est l'une des briques technologiques considérées en prétraitement ($\mathcal{F}_{AD} \subset \mathcal{F}_{PT}$), alors, aucune contrainte supplémentaire n'est nécessaire.

4.2.1.1 Analyse technico-économique

4.2.1.1.1 Production de CH₄ via méthanation catalytique

4.2.1.1.1.1 Maximisation de la production - Microalgues

Pour ce scénario, le résultat des calculs conduit à une production maximale de CH₄ de 1,72 kg/h. Cette production correspond à un ratio de 0,29 kg de méthane par kg de biomasse brute (base sèche et sans cendres).

Le procédé optimal de valorisation est illustré ci-dessous avec les informations des courants de matière principaux (Figure 35, Tableau 76 et Tableau 77) :

- Entrée et sortie principales des étages « ST » dans le prétraitement ($In_{p,ST}, Out_{p,ST}$) ;
- Agent gazéifiant – entrée secondaire en gazéification ($In_{s,G}$) ;
- Gaz produit lors de la gazéification qui correspond aussi à l'entrée principale dans l'échangeur ($Out_{p,G}, In_{p,EC}$) ;
- Gaz sortant de l'échangeur et entrant dans le réacteur de méthanation ($Out_{p,EC}, In_{p,M}$) ;
- Gaz enrichi en méthane à l'issue de la méthanation ($Out_{p,M}$).

Pour les courants correspondants à l'étape de prétraitement, les informations présentées sont le débit massique, les compositions (analyse proche, biochimique et élémentaire) et le pouvoir calorifique inférieur. Pour les courants de matière des étapes de conversion et post-conversion, ils sont donnés en termes de débit, de composition (espèces gazeuses molaire et massique), de température et de pression.

Les variables d'optimisation correspondantes à cette solution sont répertoriées en rouge sur le schéma du procédé, et leur valeur est rappelée dans le tableau ci-après :

Tableau 75 Valeurs des variables d'optimisation. Production de CH₄. Microalgues. Méthanation catalytique.

Étape	Variable	Valeur
Prétraitement	Configuration	$y_{TD,1} = 1$ $\forall [BT, ST] \neq [TD, 1] y_{BT,ST} = 0$
	Fraction d'eau après séchage	13,19%
Conversion	Débit d'agent gazéifiant – O ₂ (kg/h)	3,32 (ER = 0,32 ; T _{gaz} = 900 K)
	Température (K)	606,83
	Longueur du réacteur (m)	1,40
	Diamètre du réacteur (cm)	3,00
Méthanation	Nombre de tubes	1

Les variables d'optimisation présentées au tableau ci-dessus montrent que le procédé optimal de valorisation contient une seule opération unitaire, le séchage thermique, dans l'étape de prétraitement et l'humidité de la biomasse issue de cette étape a une valeur de 13,19%. Dans les étapes de conversion et post-conversion, nous trouvons les valeurs optimales du débit d'agent gazéifiant (3,32 kg/h), de la température utilisée pour la méthanation (606,83 K) et des dimensions du réacteur de méthanation (longueur : 1,40 m et diamètre 3,00 cm) et le réacteur est composé d'un seul tube.

Les courants de matière de biomasse dans le prétraitement sont présentés au Tableau 76. Naturellement, la seule différence de composition trouvée entre la biomasse brute et la biomasse prétraitée est la fraction d'humidité puisque le séchage thermique n'a d'action que sur cette grandeur. Une réduction considérable du débit massique est aussi observée comme conséquence de la suppression d'une grande partie de l'eau. Les courants de tous les étages en prétraitement ont été présentés même pour ceux « vide », cela est remarqué en observant que les courants de matière sortant du deuxième et du troisième étage ($Out_{P,2}$ et $Out_{P,3}$) sont identiques à celui sortant du premier étage $Out_{P,1}$.

Pour la voie de valorisation envisagée dans ce paragraphe, la biomasse prétraitée est, ensuite orientée vers la brique de gazéification. Celle-ci assure la production d'un gaz de synthèse ($Out_{P,G}$) dont les caractéristiques (débit, et composition) sont reportées dans le Tableau 77.

Pour produire ce gaz de synthèse, un débit optimal d'agent gazéifiant (de l'oxygène pur dans ce cas) est calculé à 3,32 kg/h ce qui équivaut à un ratio équivalent de 0,32. Dans ces conditions, une température adiabatique de gazéification de 900 K est obtenue. Cette valeur correspond à la saturation de la contrainte inégalité imposée à cet endroit. Elle est issue de la littérature pour des études d'équilibre, mais il faut remarquer que l'hypothèse d'équilibre thermochimique est probablement inappropriée à ce niveau de température. En termes de composition, on peut remarquer (voir Tableau 77) que le syngaz produit est formé principalement de H_2 , CO , CO_2 et H_2O . Les coûts d'investissement et d'opération de ce procédé de gazéification sont estimés à 48,15 k€ et 0,73 €/j (voir Tableau 81 où ces couts sont également ramenés au débit d'algue traité et au débit de méthane produit)

En entrée du réacteur de méthanation, le ratio H_2/CO (molaire) est légèrement supérieur à 1 alors que la stœchiométrie de la réaction de méthanation impose une valeur de 3 pour ce rapport. Cette valeur est également souhaitable pour réduire la désactivation du catalyseur et pour avoir une bonne conversion de CO (Kopyscinski, 2010). Néanmoins, le modèle de méthanation utilisé n'inclut pas la désactivation du catalyseur ; aussi une bonne conversion de CO peut être obtenue malgré le non-respect du rapport stœchiométrique en entrée. Et, cela est bien remarqué dans les résultats. Une conversion de CO de 97,30 % est calculée à une température de méthanation optimale de 606,83 K.

Les dimensions optimales du réacteur de méthanation sont de 1,4 m de longueur et 3,00 cm de diamètre. Le réacteur n'étant par ailleurs constitué que d'un seul tube catalytique. Cette valeur est assurément petite et résulte du faible débit de microalgues brute. Le gaz circule dans ce réacteur à une vitesse d'environ 9,99 m/s. Ce réacteur possède aussi un faible coût d'investissement (0,32 k€) et un coût d'opération de 1,35 €/j. En termes de puissance thermique, il est nécessaire d'évacuer 5,03 kW pour maintenir la température de réaction à la température optimale. Il faut également abaisser la température du gaz issu du gazéifieur et entrant sur le réacteur

de méthanation de 293,17 K ce qui correspond à une puissance thermique à évacuer de 1,55 kW.

Figure 35 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge. Production de CH₄. Microalgues. Méthanation catalytique.

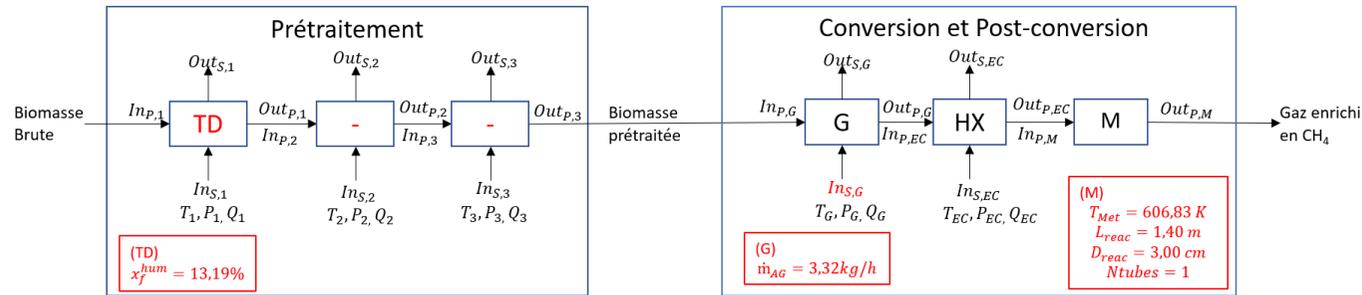


Tableau 76 Prétraitement - Production de CH₄. Microalgues. Méthanation catalytique.

	$In_{P,1}$	$Out_{P,1}/In_{P,2}$	$Out_{P,2}/In_{P,3}$	$Out_{P,3}/In_{P,G}$
Débit (kg/h)	64,80	7,46	7,46	7,46
PCI (MJ/kg) ^{bh}	1,84	16,00	16,00	16,00
Hum, ^{bh}	90,00%	13,19%	13,19%	13,19%
Cen, ^{bh}	0,90%	7,83%	7,83%	7,83%
Org, ^{bh}	9,10%	78,98%	78,98%	78,98%
Carb, ^{bssc}	56,92%	56,92%	56,92%	56,92%
Lipi, ^{bssc}	14,84%	14,84%	14,84%	14,84%
Prot, ^{bssc}	22,50%	22,50%	22,50%	22,50%
Iner, ^{bssc}	5,75%	5,75%	5,75%	5,75%
C ^{bssc}	53,01%	53,01%	53,01%	53,01%
H ^{bssc}	8,67%	8,67%	8,67%	8,67%
O ^{bssc}	35,05%	35,05%	35,05%	35,05%
N ^{bssc}	3,26%	3,26%	3,26%	3,26%
S ^{bssc}	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%

bh- composition en base humide

bssc- composition en base sèche sans cendres.

Tableau 77 Conversion et post-conversion - Production de CH₄. Microalgues. Méthanation catalytique.

	$In_{S,G}$	$Out_{P,G}/In_{P,EC}$	$Out_{P,EC}/In_{P,M}$	$Out_{P,M}$
Base massique				
Débit (kg/h)	3,32	10,20	10,20	10,20
N ₂	0,00%	1,88%	1,88%	1,88%
H ₂	0,00%	3,51%	3,51%	0,14%
CO	0,00%	35,17%	35,17%	0,95%
CO ₂	0,00%	42,78%	42,78%	64,56%
H ₂ O	0,00%	11,45%	11,45%	15,63%
CH ₄	0,00%	5,20%	5,20%	16,84%
H ₂ S	0,00%	0,01%	0,01%	0,00%
O ₂	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Base molaire				
Débit (kmol/h)	0,10	0,51	0,51	0,36
N ₂	0,00%	1,34%	1,34%	1,89%
H ₂	0,00%	35,03%	35,03%	1,93%
CO	0,00%	25,06%	25,06%	0,95%
CO ₂	0,00%	19,40%	19,40%	41,24%
H ₂ O	0,00%	12,69%	12,69%	24,41%
CH ₄	0,00%	6,48%	6,48%	29,58%
H ₂ S	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
O ₂	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Pression (bar)	1,00	1,00	1,00	0,98
Température (K)	298,00	900,00	606,83	606,83

Les données de consommation énergétique et de puissance thermique associées aux opérations unitaires dans le procédé de valorisation sont résumées au sein du Tableau 78 et du Tableau 79.

Tableau 78 Puissances thermiques et entrées secondaires des opérations unitaires de la chaîne de valorisation. Production de CH₄. Microalgues. Méthanation catalytique.

	Q_{OU} (kW)	Entrée secondaire (I_{nS})	$\dot{m}_{I_{nS}}$ (kg/h)
PT – Étage 1	45,41	-	-
PT – Étage 1	0,00	-	-
PT - Étage 3	0,00	-	-
Gazéification	0,00	O ₂	3,32
Echangeur	-1,55	-	-
Méthanation	-5,03	-	-
Total	38,83		

Tableau 79 Puissances thermiques et entrées secondaires des opérations unitaires ramenées au débit de biomasse entrant et à la production de méthane de la chaîne de valorisation. Production de CH₄. Microalgues. Méthanation catalytique.

	$\frac{Q_{OU}}{\dot{m}_{RBM}}$ (MJ/kg)	$\frac{\dot{m}_{I_{nS}}}{\dot{m}_{RBM}}$	$\frac{Q_{OU}}{Prod,CH_4}$ (MJ/kg)	$\frac{\dot{m}_{I_{nS}}}{Prod. CH_4}$
PT – Étage 1	2,52	-	95,19	-
PT – Étage 1	0,00	-	0,00	-
PT - Étage 3	0,00	-	0,00	-
Gazéification	0,00	184,44	0,00	1,93
Échangeur	-0,09	-	-3,25	-
Méthanation	-0,28	-	-10,55	-
Total	2,16		81,39	

La consommation d'énergie nécessaire pour le prétraitement est calculée à hauteur de 45,41 kW, ce qui représente une consommation de 95,19 MJ/ kg de CH₄ produit ou de 2,52 MJ par kg de biomasse entrante. Pour les autres étapes, -1,58 kW peuvent être récupérés en refroidissant le gaz de synthèse avant de l'envoyer à la méthanation ce qui équivaut -3,25 MJ/kg de CH₄ produit ou -0,09 MJ par kg de biomasse entrante. Par ailleurs, le maintien du réacteur de méthanation à la

température de travail, requiert qu'un total de -5,03 kW soit évacué, (soit -10,55 MJ/kg de CH₄ produit ou -0,28 kJ/kg de biomasse entrante).

Finalement, le Tableau 80 et Tableau 81 présentent les valeurs de CAPEX et OPEX de toutes les opérations unitaires et du procédé global de valorisation en valeurs absolues et normalisées par le débit de biomasse brute en entrée du procédé et par le débit de méthane produit.

Tableau 80 Analyse économique du procédé de valorisation. Production de CH₄. Microalgues. Méthanation catalytique.

Etape/CAPEX - OPEX	Coût
PT - Étage 1	
CAPEX (€ 2022 TTC)	106 554,00
OPEX (€ 2022 TTC/J)	85,01
PT - Étage 2	
CAPEX (€ 2022 TTC)	0,00
OPEX (€ 2022 TTC/J)	0,00
PT - Étage 3	
CAPEX (€ 2022 TTC)	0,00
OPEX (€ 2022 TTC/J)	0,00
Gazéification	
CAPEX (€ 2022 TTC)	48 153,52
OPEX (€ 2022 TTC/J)	0,73
Méthanation	
CAPEX (€ 2022 TTC)	317,90
OPEX (€ 2022 TTC/J)	1,35
Chaîne de valorisation	
OPEX Alimentation (€ 2022 TTC/J)	88,65
OPEX Main d'œuvre (€ 2022 TTC/J)	1 057,95
OPEX Total (€ 2022 TTC/J)	1 233,68
CAPEX Total (€ 2022 TTC)	155 025,42
(OPEX + CAPEX/20ans) (€ 2022 TTC/J)	1 259,52
Coût total de production (€/kg de CH ₄)	30,56

Tableau 81 Analyse économique du procédé de valorisation par kilogramme de biomasse brute et par kilogramme de méthane produit. Production de CH₄. Microalgues. Méthanation catalytique.

Etape	CAPEX (€/kg/j BM)	CAPEX (€/kg/j CH ₄)	OPEX (€/kg BM)	OPEX (€/kg CH ₄)
PT – Etage 1	68,51	2 585,36	0,05	2,06
PT – Etage 2	0,00	0,00	0,00	0,00
PT – Etage 3	0,00	0,00	0,00	0,00
Gazéification	30,96	1 168,37	0,00	0,02
Méthanation	0,20	7,71	0,00	0,03
Alimentation	-	-	0,06	2,15
Man d'œuvre	-	-	0,68	25,67

Pour estimer le coût total de production, nous avons considéré l'OPEX et le CAPEX pour un temps de d'amortissement de 20 ans. Cela résulte dans un coût total de production de méthane de 1 259,52 €/j. Si l'on ramène ce coût de production au débit produit, nous calculons un coût de production par kg égal à 30,56 €/kg (Tableau 80) un coût beaucoup plus élevé que le prix de vente du marché actuel (de l'ordre 1,90 €/kg pour le GPL-c). Cet écart très important démontre l'infaisabilité économique d'une telle chaîne de valorisation.

Pour mieux comprendre cette évaluation, les différents coûts associés sont repartis dans la figure ci-dessous :

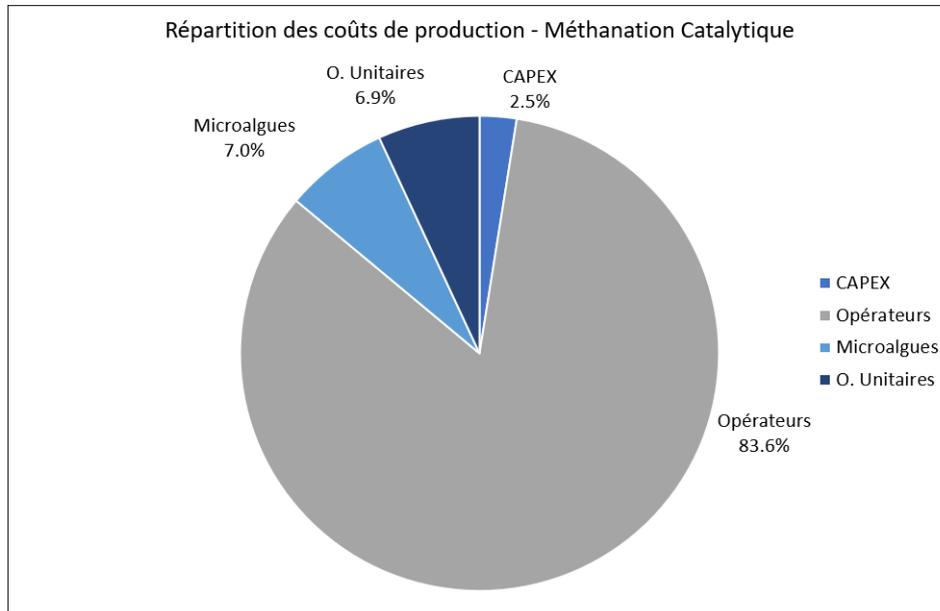


Figure 36 Répartition des coûts de production de la chaîne de valorisation (OPEX : alimentation, procédés et opérateur ; CAPEX : coût d'investissement/temps de dépréciation). Production de CH₄. Microalgue. Méthanation catalytique.

Comme il est montré sur le graphique et au Tableau 81, il est clair que la plus grande contribution aux coûts de production vient de la main d'œuvre (83,6% - 25,67 €/kg de CH₄) cela peut venir d'une surestimation des heures de travail par la méthode utilisée ou de la capacité très faible de l'installation et, par conséquent, du nombre d'heure de travail par tonne de produit très important (équation (69)).

Une autre variable d'intérêt de cette chaîne de valorisation est le déficit en CO₂ du procédé qui est la différence entre la demande en CO₂ pour la culture des algues et le CO₂ produit par le procédé. La demande en CO₂ (équation (102)) pour la culture est calculée en utilisant le débit de microalgues qui alimente le procédé, tandis que le débit de CO₂ produit lors de la valorisation est donné par le débit de CO₂ à la sortie de la méthanation. Dans ce cas, un déficit de 6,65 kg/h a été estimé. Aussi même si tout le CO₂ produit dans la chaîne de valorisation est envoyé à la culture, il faudra encore alimenter la culture avec une source externe de CO₂.

Ci-dessous nous proposons un tableau de synthèse des caractéristiques du procédé de valorisation, ces caractéristiques sont liées à la productivité, à l'efficacité énergétique, à la rentabilité et à l'émission de CO₂ de la chaîne de valorisation :

Tableau 82 Synthèse des variables clés du procédé de valorisation. Production de CH₄. Microalgues. Méthanation catalytique.

Variable	Microalgues
Production maximale de CH ₄ (kg/h)	1,72
Production spécifique de CH ₄ (kg/kg BM ^{bssc})	0,29
Puissance thermique consommée (kW)	38,83
Puissance thermique consommée (MJ/kg CH ₄)	81,39
Puissance énergétique produite (kW)	23,96
Puissance énergétique produite (MJ/kg CH ₄)	50,23
Taux de retour énergétique	0,62
Coût de production du CH ₄ (€/kg)	30,56
Prix de vente du CH ₄ (marché) (€/kg)	1,90
Écart prix du marché-coût de production	1508,43%
Bilan CO ₂ (kg/h)	-6,65
Indice carbone (kg de CO ₂ produit /kg de CH ₄)	-3,87

Le débit de microalgues étant identifié comme une donnée critique pour la faisabilité économique du procédé de valorisation, dans le paragraphe qui suit, nous allons réaliser la même étude de cas en utilisant les algues invasives (macroalgues) comme biomasse brute en entrée du procédé de valorisation afin de comparer ces deux types d'entrée.

4.2.1.1.1.2 Maximisation de la production - Macroalgues

En reproduisant la même étude d'optimisation que dans le paragraphe précédent avec les macroalgues (*Ulva Lactuca*) comme biomasse brute, une production maximale de CH₄ de 49,53 kg/h a été obtenue. Cette production représente un rapport de 0,177 kg de méthane par kg de biomasse brute (base sèche et sans cendres).

En termes de variables d'optimisation, la solution obtenue est présentée au tableau ci-dessous :

Tableau 83 Valeurs des variables d'optimisation. Production de CH₄. Macroalgue. Méthanation catalytique.

Étape	Variable	Valeur
Prétraitement	Configuration	$y_{TD,1} = 1$
	Fraction d'eau après séchage	39,22%
Conversion	Débit d'agent gazéifiant – O ₂ (kg/h)	57,14 (ER = 0,2; $T_{gaz} = 900$ K)
	Température (K)	595,64
Méthanation	Longueur du réacteur (m)	0,55
	Diamètre du réacteur (cm)	2,77
	Nombre de tubes	400

Comme il l'est montré dans le tableau précédent, le procédé de prétraitement est composé du séchage thermique seul pour réduire la teneur en eau dans la biomasse jusqu'à une fraction de 39,22%. À la suite de cette première étape, la biomasse prétraitée est gazéifiée en utilisant un débit d'agent de gazéification (O₂) de 57,14 kg/h et, finalement, le syngaz issu de la gazéification est enrichi en méthane dans un réacteur catalytique composé de 400 tubes dont les dimensions sont 2,77 cm de diamètre et 0,55 m de longueur.

Comme dans le cas précédent, les courants de matière et le schéma bloc du procédé optimal de valorisation sont présentés ci-après avec un marquage en rouge des variables d'optimisation.

Il est possible d'observer que, pour le prétraitement, seule une variation d'humidité affecte la biomasse pour l'étape de séchage (Tableau 84).

Lors de la gazéification de la biomasse prétraitée, le débit optimal d'agent gazéifiant (O_2) est égal à 57,14 kg/h et, donc, le gazéifieur opère à un ratio équivalent de 0,2 et une température adiabatique égale à 900K. Le syngaz produit est composé principalement d' H_2O à cause de l'humidité de la biomasse, mais, nous observons aussi une fraction importante en H_2 et CO_2 Tableau 85. Le coût d'investissement de ce gazéifieur est estimé à 997,12 k€ et ses coûts opératoires s'élèvent à 131,73 €/j.

Contrairement au cas des microalgues, nous avons en entrée du réacteur de méthanation un syngaz dont le ratio H_2/CO est au-dessus de la valeur stœchiométrique (4,93 :1). Ce ratio surestimé est possiblement une conséquence de l'hypothèse d'équilibre thermochimique à une basse température.

Une conversion très élevée de CO est obtenue (99,54%) lors de la méthanation. Pour cette opération, le réacteur dimensionné est constitué de 400 tubes identiques de diamètre 2,77 cm et de longueur 0,55 m opérant à température de 595,64 K. Le coût d'investissement de ce réacteur s'élève à 56,99 k€ et les coûts opératoires sont de 182,04 €/j. La puissance thermique à évacuer du réacteur est estimée à -169,87 kW pour maintenir sa température opératoire. De plus, étant donné que le réacteur opère à une température de 595,64 K et le gaz de synthèse est produit à 900,00 K, une puissance thermique de -104,35 kW doit être évacuée entre la gazéification et la méthanation.

Figure 37 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge Production de CH₄. Macroalgues. Méthanation catalytique.

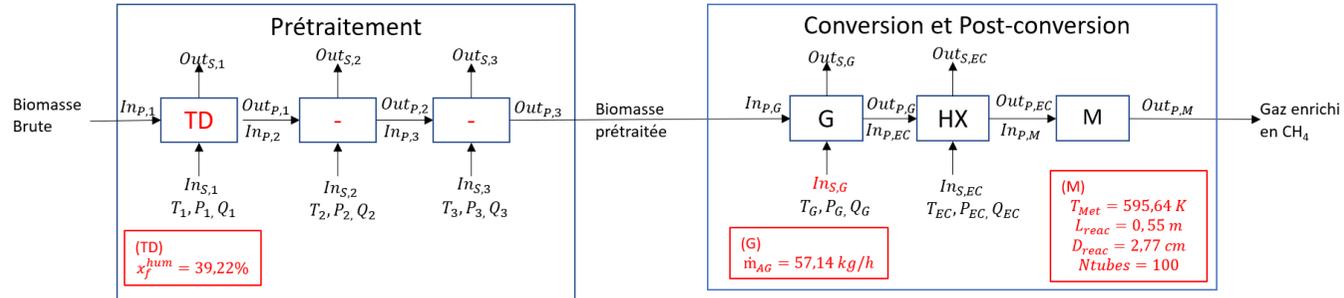


Tableau 84 Prétraitement Production de CH₄. Macroalgues. Méthanation catalytique.

	$In_{P,1}$	$Out_{P,1}/In_{P,2}$	$Out_{P,2}/In_{P,3}$	$Out_{P,3}/In_{P,G}$
Débit (kg/h)	8330,40	685,25	685,25	685,25
PCI (MJ/kg) ^{bh}	0,59	7,18	7,18	7,18
Hum. ^{bh}	95,00%	39,22%	39,22%	39,22%
Cen. ^{bh}	1,66%	20,12%	20,12%	20,12%
Org. ^{bh}	3,35%	40,66%	40,66%	40,66%
Carb. ^{bssc}	52,30%	52,30%	52,30%	52,30%
Lipi. ^{bssc}	2,20%	2,20%	2,20%	2,20%
Prot. ^{bssc}	15,90%	15,90%	15,90%	15,90%
Iner. ^{bssc}	29,60%	29,60%	29,60%	29,60%
C ^{bssc}	35,60%	35,60%	35,60%	35,60%
H ^{bssc}	7,20%	7,20%	7,20%	7,20%
O ^{bssc}	52,20%	52,20%	52,20%	52,20%
N ^{bssc}	2,80%	2,80%	2,80%	2,80%
S ^{bssc}	2,20%	2,20%	2,20%	2,20%

bh- composition en base humide

bssc- composition en base sèche sans cendres.

Tableau 85 Conversion et post-conversion Production de CH₄. Macroalgues. Méthanation catalytique.

	$In_{S,G}$	$Out_{P,G}/In_{P,EC}$	$Out_{P,EC}/In_{P,M}$	$Out_{P,M}$
Base massique				
Débit (kg/h)	57,14	604,52	604,52	604,52
N ₂	0,00%	1,29%	1,29%	1,29%
H ₂	0,00%	3,61%	3,61%	0,44%
CO	0,00%	10,24%	10,24%	0,05%
CO ₂	0,00%	42,99%	42,99%	37,56%
H ₂ O	0,00%	40,40%	40,40%	51,39%
CH ₄	0,00%	0,40%	0,40%	8,19%
H ₂ S	0,00%	1,08%	1,08%	1,08%
O ₂	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Base molaire				
Débit (kmol/h)	1,79	33,21	33,21	27,32
N ₂	0,00%	0,84%	0,84%	1,02%
H ₂	0,00%	32,83%	32,83%	4,83%
CO	0,00%	6,66%	6,66%	0,04%
CO ₂	0,00%	17,79%	17,79%	18,89%
H ₂ O	0,00%	40,86%	40,86%	63,19%
CH ₄	0,00%	0,45%	0,45%	11,33%
H ₂ S	0,00%	0,58%	0,58%	0,70%
O ₂	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Pression (bar)	1,00	1,00	1,00	1,00
Température (K)	298,00	900,00	595,64	595,64

L'ensemble des données relatives aux flux d'énergie et à l'entrée d'agent gazéifiant dans le procédé sont répertoriées au sein du Tableau 86 en absolu et en Tableau 87 par débit de CH₄ produit ou débit de biomasse entrante.

Tableau 86 Puissances thermiques et entrées secondaires des opérations unitaires de la chaîne de valorisation. Production de CH₄. Macroalgues. Méthanation catalytique.

	Q_{OU} (kW)	Entrée secondaire (I_{n_s})	$\dot{m}_{I_{n_s}}$ (kg/h)
PT – Étage 1	6 054,96	-	-
Gazéification	0,00	O ₂	57,14
Echangeur	-104,35	-	-
Méthanation	-169,87	-	-
Total	5 780,74		

Tableau 87 Puissances thermiques et entrées secondaires des opérations unitaires ramenées au débit de biomasse entrant et à la production de méthane de la chaîne de valorisation. Production de CH₄. Macroalgues. Méthanation catalytique.

	$\frac{Q_{OU}}{\dot{m}_{RBM}}$ (MJ/kg)	$\frac{\dot{m}_{I_{n_s}}}{\dot{m}_{RBM}}$	$\frac{Q_{OU}}{Prod,CH_4}$ (MJ/kg)	$\frac{\dot{m}_{I_{n_s}}}{Prod,CH_4}$
PT – Étage 1	2,62	-	440,11	-
Gazéification	0,00	24,69	0,00	1,15
Échangeur	-0,045	-	-7,58	-
Méthanation	-0,073	-	-12,34	-
Total	24,98	-	420,18	-

Aussi, une synthèse des variables économiques du procédé de valorisation est présentée ci-dessous :

Tableau 88 Analyse économique du procédé de valorisation. Production de CH₄. Macroalgues. Méthanation catalytique.

Etape/CAPEX - OPEX	Coût
PT - Étage 1	
CAPEX (€ 2022 TTC)	371 068,00
OPEX (€ 2022 TTC/J)	11 334,90
Gazéification	
CAPEX (€ 2022 TTC)	997 122,00
OPEX (€ 2022 TTC/J)	131,73
Méthanation	
CAPEX (€ 2022 TTC)	56 986,40
OPEX (€ 2022 TTC/J)	182,04
Chaîne de valorisation	
OPEX Alimentation (€ 2022 TTC/J)	259,91
OPEX Main d'œuvre (€ 2022 TTC/J)	3 079,39
OPEX Total (€ 2022 TTC/J)	14 987,96
CAPEX Total (€ 2022 TTC)	1 425 176,40
(OPEX + CAPEX/20ans) (€ 2022 TTC/J)	15 225,49
Coût total de production (€/kg de CH ₄)	12,81

Tableau 89 Analyse économique du procédé de valorisation par kilogramme de biomasse brute et par kilogramme de méthane produit. Production de CH₄. Macroalgues. Méthanation catalytique.

Etape	CAPEX (€/kg/j BM)	CAPEX (€/kg/j CH ₄)	OPEX (€/kg BM)	OPEX (€/kg CH ₄)
PT – Etage 1	1,86	312,17	0,06	9,54
Gazéification	0,00	0,00	0,00	0,00
Méthanation	0,00	0,00	0,00	0,00
Alimentation	-	-	0,00	0,22
Man d'œuvre	-	-	0,02	2,59

À partir des valeurs de CAPEX et OPEX du procédé, nous déterminons un coût total de production de méthane égale à 12,81 €/kg de CH₄. Ce coût de production est

inférieur à celui du procédé utilisant les microalgues (30,56 €/kg), mais il est toujours beaucoup plus élevé que le prix de vente du marché actuel considéré pour le méthane.

Comme dans le cas des microalgues, nous présentons aussi ci-dessous la répartition des coûts opératoires du procédé de valorisation.

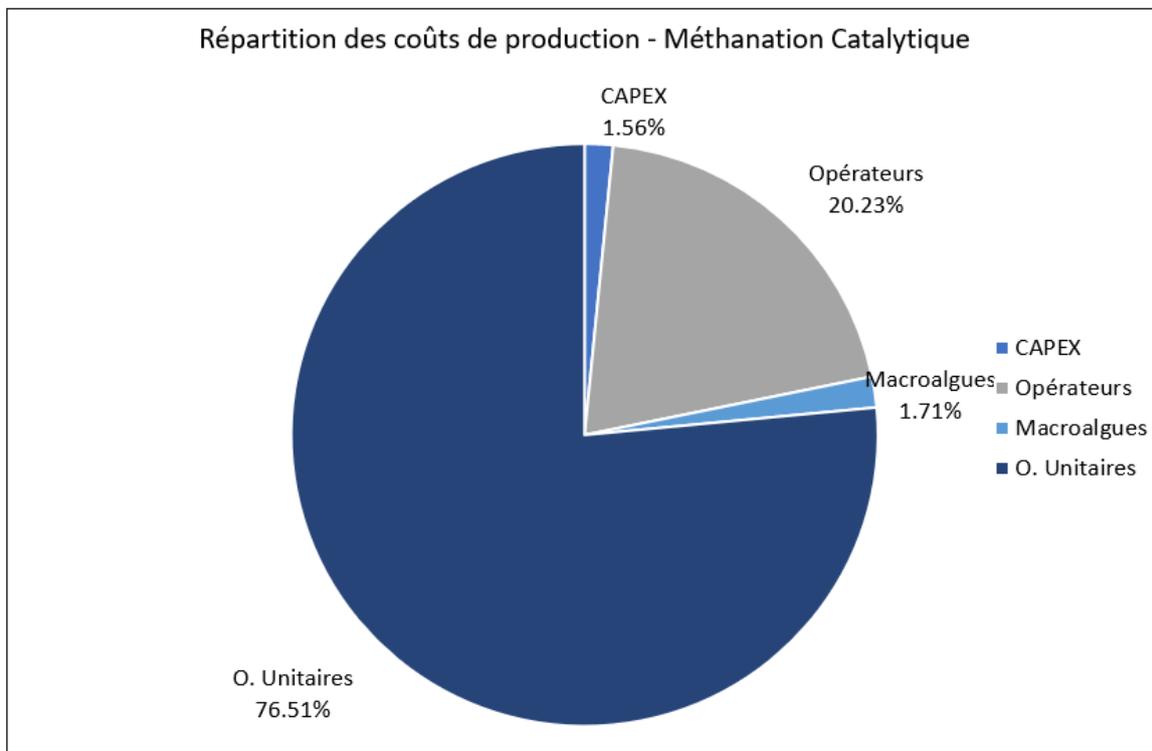


Figure 38 Répartition des coûts de production de la chaîne de valorisation (OPEX : alimentation, procédés et opérateur ; CAPEX : coût d'investissement/temps de dépréciation). Production de CH₄. Macroalgues. Méthanation catalytique.

Pour cette chaîne de valorisation, le coût de production de CH₄ est surtout lié à l'OPEX des opérations unitaires (76,51%). Avec l'augmentation de la capacité de production par rapport au scénario précédent (avec les microalgues), nous observons la diminution de la part de la main d'œuvre sur le coût de production.

Ci-dessous, nous avons construit un tableau qui résume les caractéristiques générales du procédé de valorisation construit dans ce cas d'étude et celles du procédé utilisant les microalgues comme biomasse brute, et présenté aux paragraphes précédents.

Tableau 90 Synthèse des variables clés du procédé de valorisation. Production de CH₄. Macroalgues. Méthanation catalytique.

Variable	Macroalgues	Microalgues
Production maximale de CH ₄ (kg/h)	49,53	1,72
Production spécifique de CH ₄ (kg/kg BM ^{bssc})	0,18	0,29
Puissance thermique consommée (kW)	5780,74	38,83
Puissance thermique consommée (MJ/kg CH ₄)	420,18	81,39
Puissance énergétique produite (kW)	691,09	23,96
Puissance énergétique produite (MJ/kg CH ₄)	50,23	50,23
Taux de retour énergétique	0,12	0,62
Coût de production du CH ₄ (€/kg)	12,81	30,56
Prix de vente du CH ₄ (marché) (€/kg)	1,90	1,90
Écart prix du marché-coût de production	574,14%	1508,43%
Bilan CO ₂ (kg/h)	227,09	-6,65
Indice carbone (kg de CO ₂ produit /kg de CH ₄)	4,58	-3,87

À partir du Tableau 90, il est possible de comparer les scénarios de production. De manière générale, la production spécifique de méthane en utilisant les microalgues est plus importante et cette biomasse permet d'avoir un taux de retour énergétique plus élevée même si, dans les deux cas, ce taux est inférieur à 1. Du point de vu des émissions de CO₂, le scénario basé sur l'utilisation des microalgues a aussi l'avantage de présenter un bilan CO₂ négatif puisque leur production consomme plus de CO₂ que ce qui est généré dans la chaîne de valorisation. En ce qui concerne l'aspect économique, aucune des deux chaines de valorisation n'est viable.

La non viabilité économique des deux scénarios proposés jusqu'ici est intimement lié à la faible valeur des débits de biomasse potentiellement mobilisable. Afin d'envisager une situation différente, le prochain scénario va chercher à minimiser le cout de production en incluant le débit de biomasse comme variable d'optimisation.

4.2.1.1.1.3 Minimisation du coût de production - Microalgues

Comme il a été expliqué à la fin du dernier paragraphe, pour l'étude qui suit, le débit maximal du courant de biomasse brute entrant dans le procédé (\dot{m}_{RBM}) ne sera plus imposé. Ce débit devient une variable d'optimisation du problème d'optimisation dans ce scénario, pour lequel la voie de production de méthane par méthanation catalytique et ses contraintes associées sont toujours utilisées. La fonction objectif du problème devient cette fois liée au coût de production du méthane :

$$\begin{aligned} \min_{x_{C_{opt}}, y_{BT,ST}, \dot{m}_{RBM}} \quad & \text{Coût de production}(\text{€/kg de CH}_4) \\ x_{C_{opt}} & \in \mathbb{R}^{n_{xc}} \\ y_{BT,ST} & \in \{0; 1\}^{n_{BT} \times n_{ST}} \\ \dot{m}_{RBM} & \in [64,8 \text{ kg/h} ; 64800 \text{ kg/h}] \end{aligned}$$

Comme il l'est indiqué sur la formulation du problème d'optimisation, le débit de biomasse algale est restreint à une plage de variation comprise entre 64,8 et 64800 kg/h. La limite inférieure de cet intervalle correspond au débit maximal imposé pour la *Chlorella vulgaris*, tandis que la limite supérieure correspond à mille fois ce débit.

La résolution de ce problème un coût de production minimal égal à 4,33 €/kg de CH₄. Les variables d'optimisation du procédé de valorisation sont résumées au sein du tableau ci-dessous et le procédé est schématisé à la Figure 39 avec les courants de matière présentés aux Tableau 92 et Tableau 93.

Tableau 91 Valeurs des variables d'optimisation. Production de CH₄ – Coût de production. Microalgue. Méthanation catalytique.

Étape	Variable	Valeur
Alimentation	Débit de biomasse brute (kg/h)	64800,00
Prétraitement	Configuration	$y_{TD,1} = 1$ $\forall [BT, ST] \neq [TD, 1] y_{BT,ST} = 0$
	Fraction d'eau après séchage	5,32%
Conversion	Débit d'agent gazéifiant – O ₂ (kg/h)	3086,84 (ER = 0,298 ; $T_{gaz} = 900,00$ K)
	Température (K)	647,65
Méthanation	Longueur du réacteur (m)	1,50
	Diamètre du réacteur (cm)	3,00
	Nombre de tubes	400

La configuration du prétraitement dans la chaîne de valorisation se résume à l'utilisation du séchage thermique qui permet de réduire la teneur en humidité jusqu'à la valeur de 5,32%. La gazéification de la biomasse prétraitée se fait avec un débit optimal d'oxygène égal à 3 086,84 kg/h (ER = 0,298), et la méthanation catalytique a lieu dans un réacteur composée de 400 tubes de diamètre 3,00 cm et de longueur 1,5m.

Figure 39 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge. Production de CH₄ – Coût de production. Microalgue. Méthanation catalytique.

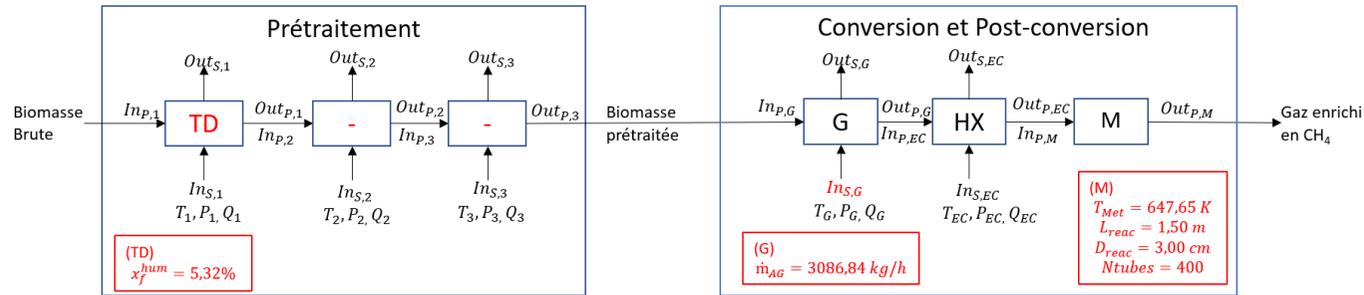


Tableau 92 Prétraitement. Production de CH₄ – Coût de production. Microalgue. Méthanation catalytique.

	$In_{P,1}$	$Out_{P,1}/In_{P,2}$	$Out_{P,2}/In_{P,3}$	$Out_{P,3}/In_{P,G}$
Débit (kg/h)	64800,00	6843,96	6843,96	6843,96
PCI (MJ/kg) ^{bh}	1,84	17,45	17,45	17,45
Hum. ^{bh}	90,00%	5,32%	5,32%	5,32%
Cen. ^{bh}	0,90%	8,54%	8,54%	8,54%
Org. ^{bh}	9,10%	86,14%	86,14%	86,14%
Carb. ^{bssc}	56,92%	56,92%	56,92%	56,92%
Lipi. ^{bssc}	14,84%	14,84%	14,84%	14,84%
Prot. ^{bssc}	22,50%	22,50%	22,50%	22,50%
Iner. ^{bssc}	5,75%	5,75%	5,75%	5,75%
C ^{bssc}	53,01%	53,01%	53,01%	53,01%
H ^{bssc}	8,67%	8,67%	8,67%	8,67%
O ^{bssc}	35,05%	35,05%	35,05%	35,05%
N ^{bssc}	3,26%	3,26%	3,26%	3,26%
S ^{bssc}	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%

bh- composition en base humide

bssc- composition en base sèche sans cendres.

Tableau 93 Conversion et post-conversion. Production de CH₄ – Coût de production. Microalgue. Méthanation catalytique.

	$In_{S,G}$	$Out_{P,G}/In_{P,EC}$	$Out_{P,EC}/In_{P,M}$	$Out_{P,M}$
Base massique				
Débit (kg/h)	3086,84	9346,32	9346,32	9346,32
N ₂	0,00%	2,06%	2,06%	2,06%
H ₂	0,00%	3,24%	3,24%	0,23%
CO	0,00%	41,33%	41,33%	2,07%
CO ₂	0,00%	38,26%	38,26%	67,94%
H ₂ O	0,00%	8,05%	8,05%	9,01%
CH ₄	0,00%	7,05%	7,05%	18,70%
H ₂ S	0,00%	0,01%	0,01%	0,01%
O ₂	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Base molaire				
Débit (kmol/h)	96,46	460,68	460,68	324,64
N ₂	0,00%	1,49%	1,49%	2,11%
H ₂	0,00%	32,90%	32,90%	3,25%
CO	0,00%	29,95%	29,95%	2,13%
CO ₂	0,00%	17,64%	17,64%	44,45%
H ₂ O	0,00%	9,07%	9,07%	14,41%
CH ₄	0,00%	8,94%	8,94%	33,64%
H ₂ S	0,00%	0,00%	0,00%	0,01%
O ₂	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Pression (bar)	1,00	1,00	1,00	0,94
Température (K)	298,00	900,00	647,65	647,65

Aussi, les données de consommation énergétique sont reportées ci-dessous :

Tableau 94 Puissances thermiques et entrées secondaires des opérations unitaires de la chaîne de valorisation. Minimisation du coût de production. Production de CH₄ – Coût de production. Microalgues. Méthanation catalytique.

	Q_{OU} (kW)	Entrée secondaire (I_{nS})	\dot{m}_{InS} (kg/h)
PT – Étage 1	45 901,20	-	-
PT – Étage 1	0,00	-	-
PT - Étage 3	0,00	-	-
Gazéification	0,00	O ₂	3 086,84
Echangeur	-1 213,67	-	-
Méthanation	-4 812,36	-	-
Total	39 875,17		

Tableau 95 Puissances thermiques et entrées secondaires des opérations unitaires ramenées au débit de biomasse entrant et à la production de méthane de la chaîne de valorisation. Minimisation du coût de production. . Production de CH₄ – Coût de production. Microalgues. Méthanation catalytique.

	$\frac{Q_{OU}}{\dot{m}_{RBM}}$ (MJ/kg)	$\frac{\dot{m}_{InS}}{\dot{m}_{RBM}}$	$\frac{Q_{OU}}{Prod,CH_4}$ (MJ/kg)	$\frac{\dot{m}_{InS}}{Prod,CH_4}$
PT – Étage 1	2,55	-	94,56	-
PT – Étage 1	0,00	-	0,00	-
PT - Étage 3	0,00	-	0,00	-
Gazéification	0,00	171,49	0,00	1,77
Échangeur	-0,07	-	-2,50	-
Méthanation	-0,27	-	-9,91	-

Comme on peut le remarquer, les consommations énergétiques par kg de biomasse brute et par kg de CH₄ produit sont très proches entre le premier cas à débit faible de microalgues et celui à un débit important (voir Tableau 79 et Tableau 95).

Les tableaux ci-dessous montrent toutes les variables économiques du procédé en valeurs brutes et ramenées au débit de biomasse brute ou de méthane produit :

Tableau 96 Analyse économique du procédé de valorisation. Production de CH₄ – Coût de production. Microalgues. Méthanation catalytique.

Etape/CAPEX - OPEX	Coût
PT - Étage 1	
CAPEX (€ 2022 TTC)	2 178 190,00
OPEX (€ 2022 TTC/J)	85 927,00
Gazéification	
CAPEX (€ 2022 TTC)	3 591 720,00
OPEX (€ 2022 TTC/J)	715,18
Méthanation	
CAPEX (€ 2022 TTC)	133 907,00
OPEX (€ 2022 TTC/J)	577,37
Chaîne de valorisation	
OPEX Alimentation (€ 2022 TTC/J)	88 646,40
OPEX Main d'œuvre (€ 2022 TTC/J)	4 835,75
OPEX Total (€ 2022 TTC/J)	180 701,70
CAPEX Total (€ 2022 TTC)	5 903 817,00
(OPEX + CAPEX/20ans) (€ 2022 TTC/J)	181 685,67
Coût total de production (€/kg de CH ₄)	4,33

Tableau 97 Analyse économique du procédé de valorisation par kilogramme de biomasse brute et par kilogramme de méthane produit. Production de CH₄ – Coût de production. Microalgues. Méthanation catalytique.

Etape	CAPEX (€/kg/j BM)	CAPEX (€/kg/j CH ₄)	OPEX (€/kg BM)	OPEX (€/kg CH ₄)
PT – Etage 1	1,40	51,93	0,06	2,05
Gazéification	2,31	85,64	0,00	0,02
Méthanation	0,09	3,19	0,00	0,01
Alimentation			0,06	2,11
Man d'œuvre			0,00	0,12

En comparaison au cas à faible débit de microalgue, l'OPEX par kg de CH₄ liée aux briques technologiques et à l'alimentation sont très proches (voir Tableau 81), par

contre, une différence importante se fait au niveau de l'OPEX associé à la main d'œuvre qui a été calculée à 26,67 €/kg dans le cas à faible débit contre 0,12 €/kg lors de la présente étude.

Ce comportement des coûts de production par kg de produit est intimement lié aux modèles linéaires utilisés pour l'évaluation économique, à l'exception des équations utilisées pour estimer le coût de la main d'œuvre où le nombre d'heure de travail des opérateurs (ramené à la masse de produit) diminue avec l'augmentation de la capacité du procédé. C'est la principale raison pour laquelle le débit de biomasse brute, calculé à la solution correspond à sa borne supérieure.

En observant les valeurs de variables clés dans les deux procédés de valorisation (à faible et à haut débit) nous notons la proportionnalité entre ces variables et la capacité.

Tableau 98 Synthèse des variables clés du procédé de valorisation. Production de CH₄. Microalgues. Méthanation catalytique.

Variable	Min coût	Max. prod
Production maximale de CH ₄ (kg/h)	1747,58	1,72
Production spécifique de CH ₄ (kg/kg BM ^{bssc})	0,30	0,29
Puissance thermique consommée (kW)	39875,17	38,83
Puissance thermique consommée (MJ/kg CH ₄)	82,14	81,39
Puissance énergétique produite (kW)	24384,62	23,96
Puissance énergétique produite (MJ/kg CH ₄)	50,23	50,23
Taux de retour énergétique	0,61	0,62
Coût de production du CH ₄ (€/kg)	4,33	30,56
Prix de vente du CH ₄ (marché) (€/kg)	1,90	1,90
Écart prix du marché-coût de production	127,99%	1508,43%
Bilan CO ₂ (kg/h)	-6888,51	-6,65
Indice carbone (kg de CO ₂ produit /kg de CH ₄)	-3,94	-3,87

Pour la minimisation du coût de production, un facteur 1000 sur le débit d'entrée de biomasse brute est calculé en comparaison du cas où le débit est imposé et où on cherche à maximiser la production. Le même ordre de grandeur de ce facteur est observé quand les productions maximales et les consommations énergétiques sont comparées. Le taux de retour énergétique et la production spécifique de CH₄ sont

similaires entre les deux scénarios (même produit). Le coût de production est beaucoup plus bas pour un débit important en microalgues tandis que l'indice carbone est très voisin, mais supérieur pour le cas où l'objectif était la maximisation de la production.

Cette étude sur la minimisation du coût de production a démontré que même pour un débit de 18 kg/s de microalgues, nous n'arrivons pas à atteindre le prix de vente du marché de méthane en raison de la limitation liée au coût d'alimentation du procédé de valorisation et à l'OPEX des opérations unitaires. À noter que, pour atteindre ce débit de biomasse brute en gardant les hypothèses de production, il faudrait une surface de culture de 1 000 Ha ce qui est une valeur absurde étant donné que l'une des plus grandes entreprises dans ce domaine (Cyanotech) ne possède une surface de culture que de l'ordre de 40 Ha.

4.2.1.1.1.4 Minimisation coût de production – Déchet de bois

Afin d'appliquer la méthodologie d'optimisation développé dans un contexte qui va au-delà de la conversion de biomasse algale, il a été choisi d'utiliser l'outil développé dans un scénario de conversion de biomasse lignocellulosique (déchet de bois - DB). Pour ce cas d'étude, la composition présentée au Tableau 68 a été exploitée pour décrire le courant de biomasse brute entrant dans le procédé de valorisation. Le débit du courant de biomasse brute dans ce cas a été déterminé en gardant la charge énergétique entrante du problème précédent en termes de PCI et débit massique :

$$\dot{m}_{RBM,DB} \cdot PCI_{DB} = \dot{m}_{RBM,CV} \cdot PCI_{CV} \quad (143)$$

Ainsi, le débit de déchets de bois utilisé est de 6444,00 kg/h, correspondant à un débit de microalgues de 64800 kg/h. La solution de ce nouveau problème est donnée dans les paragraphes qui suivent. Elle se caractérise tout d'abord par un coût de production minimal de CH₄ égal à 0,09 €/kg.

Tableau 99 Valeurs des variables d'optimisation. Production de CH₄. Déchet de bois. Méthanation catalytique.

Étape	Variable	Valeur
Prétraitement	Configuration	$\forall [BT, ST] y_{BT,ST} = 0$
Conversion	Débit d'agent gazéifiant – O ₂ (kg/h)	1772,77 (ER = 0,20 ; T _{gaz} = 900,00 K)
	Température (K)	650,00
	Longueur du réacteur (m)	0,25
Méthanation	Diamètre du réacteur (cm)	2,52
	Nombre de tubes	400

Pour ce scénario, aucune brique technologique n'est utilisée lors de l'étape de prétraitement, la biomasse brute est envoyée directement à la gazéification. Pour celle-ci un débit optimal d'oxygène de 1772,77 kg/h est nécessaire ce qui assure un ratio équivalent de 0,2, et une température de 900,00 K. Encore une fois, nous précisons qu'à cette température l'équilibre n'est pas assuré dans des cas réels. La température opératoire de la méthanation est de 650 K et le réacteur de cette étape

est composé de 400 tubes identiques de dimensions 2,52 cm de diamètre et 0,25 m de longueur. Le ratio longueur/diamètre de ce réacteur est à la borne minimale imposée (10), mais, comme le montre le Tableau 101, pour cette longueur, une bonne partie de l'H₂ a été déjà consommée.

Le schéma du procédé complet de valorisation est exposé à la figure ci-dessous ainsi que les tableaux décrivant les courants de matière au long des opérations unitaires :

Figure 40 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge. Production de CH₄. Déchet de bois. Méthanation catalytique.

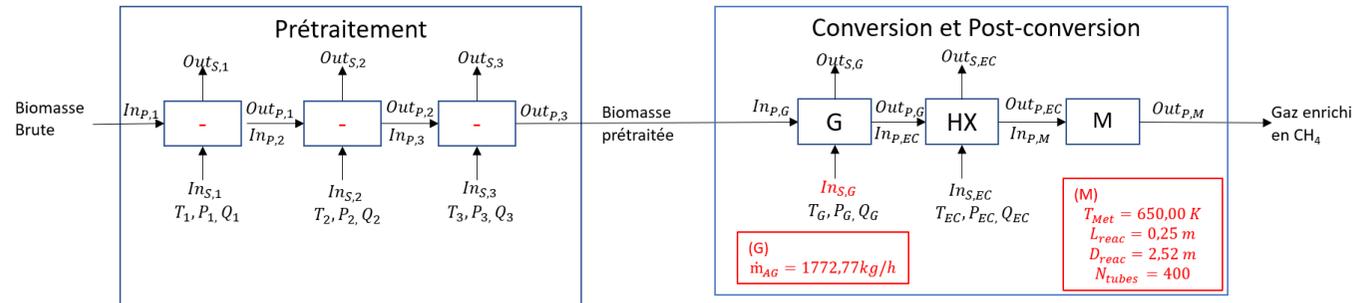


Tableau 100 Prétraitement. Production de CH₄. Déchet de bois. Méthanation catalytique.

	$In_{P,1}/In_{P,G}$
Débit (kg/h)	6444,00
PCI (MJ/kg) ^{bh}	18,49
Hum. ^{bh}	5,01%
Cen. ^{bh}	0,34%
Org. ^{bh}	94,65%
Carb. ^{bssc}	0,00%
Lipi. ^{bssc}	0,00%
Prot. ^{bssc}	0,00%
Iner. ^{bssc}	100,00%
C ^{bssc}	50,26%
H ^{bssc}	6,72%
O ^{bssc}	42,66%
N ^{bssc}	0,16%
S ^{bssc}	0,20%

bh- composition en base humide

bssc- composition en base sèche sans cendres.

Tableau 101 Conversion et post-conversion. Production de CH₄. Déchet de bois. Méthanation catalytique.

	$In_{S,G}$	$Out_{P,G}/In_{P,EC}$	$Out_{P,EC}/In_{P,M}$	$Out_{P,M}$
Base massique				
Débit (kg/h)	1772,77	8194,86	8194,86	8194,86
N ₂	0,00%	0,12%	0,12%	0,12%
H ₂	0,00%	4,15%	4,15%	0,10%
CO	0,00%	57,14%	57,14%	37,55%
CO ₂	0,00%	33,32%	33,32%	34,11%
H ₂ O	0,00%	0,00%	0,00%	11,94%
CH ₄	0,00%	5,11%	5,11%	16,01%
H ₂ S	0,00%	0,16%	0,16%	0,16%
O ₂	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Base molaire				
Débit (kmol/h)	55,40	426,36	426,36	314,64
N ₂	0,00%	0,08%	0,08%	0,11%
H ₂	0,00%	39,91%	39,91%	1,30%
CO	0,00%	39,23%	39,23%	34,93%
CO ₂	0,00%	14,55%	14,55%	20,19%
H ₂ O	0,00%	0,00%	0,00%	17,28%
CH ₄	0,00%	6,14%	6,14%	26,07%
H ₂ S	0,00%	0,09%	0,09%	0,12%
O ₂	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Pression (bar)	1,00	1,00	1,00	0,99
Température (K)	298,00	900,00	650,00	650,00

Les consommations énergétiques, les puissances thermiques et les entrées secondaire (In_S) des différentes étapes du procédé de valorisation sont présentées ci-dessous en absolu et rapportées au débit de biomasse brute et de méthane produit :

Tableau 102 Puissances thermiques et entrées secondaires des opérations unitaires de la chaîne de valorisation. Minimisation du coût de production. Production de CH_4 . Déchet de bois. Méthanation catalytique.

	Q_{OU} (kW)	Entrée secondaire (In_S)	\dot{m}_{In_S} (kg/h)
Gazéification	0,00	O2	1 772,77
Echangeur	-1 052,97	-	-
Méthanation	-3 416,37	-	-
Total	-4 469,34		

Tableau 103 Puissances thermiques et entrées secondaires des opérations unitaires ramenées au débit de biomasse entrant et à la production de méthane de la chaîne de valorisation. Minimisation du coût de production. Production de CH_4 . Déchet de bois. Méthanation catalytique.

	$\frac{Q_{OU}}{\dot{m}_{RBM}}$ (MJ/kg)	$\frac{\dot{m}_{ID}}{\dot{m}_{RBM}}$	$\frac{Q_{OU}}{Prod,CH_4}$ (MJ/kg)	$\frac{\dot{m}_{ID}}{Prod,CH_4}$
Gazéification	0,00	990,37	0,00	1,35
Échangeur	-0,59	-	-2,89	-
Méthanation	-1,91	-	-9,37	-
Total	-2,50	990,37	-12,26	

De façon très différente aux cas utilisant la biomasse algale comme ressource, l'utilisation de biomasse lignocellulosique n'implique pas de consommation énergétique dans sa chaîne de valorisation (puisqu'elle ne requiert pas de prétraitement) alors qu'elle permet d'en récupérer après la gazéification et la méthanation.

L'analyse économique de la chaîne de valorisation produit les données suivantes pour les coûts d'investissement et de fonctionnement :

Tableau 104 Analyse économique du procédé de valorisation. Production de CH₄. Déchet de bois. Méthanation catalytique.

Etape/CAPEX - OPEX	Coût
Gazéification	
CAPEX (€ 2022 TTC)	3 245 910,00
OPEX (€ 2022 TTC/J)	118,10
Méthanation	
CAPEX (€ 2022 TTC)	28 000,70
OPEX (€ 2022 TTC/J)	68,13
Chaîne de valorisation	
OPEX Alimentation (€ 2022 TTC/J)	201,05
OPEX Main d'œuvre (€ 2022 TTC/J)	1 940,17
OPEX Total (€ 2022 TTC/J)	2 327,45
CAPEX Total (€ 2022 TTC)	3 273 910,70
(OPEX + CAPEX/20ans) (€ 2022 TTC/J)	2 873,10
Coût total de production (€/kg de CH₄)	0,09

À noter que, pour les calculs, nous avons supposé que cette biomasse a un coût d'alimentation par kilogramme du même ordre de grandeur que les macroalgues.

L'ensemble de données concernant la productivité, l'efficacité énergétique, l'évaluation économique et le bilan CO₂ sont présentées au sein du tableau ci-dessous en comparaison avec les résultats obtenus en utilisant les microalgues :

Tableau 105 Synthèse des variables clés du procédé de valorisation. Production de CH₄. Déchet de bois et Microalgue. Méthanation catalytique.

Variable	Déchet de bois	Microalgues
Production maximale de CH ₄ (kg/h)	1312,27	1747,58
Production spécifique de CH ₄ (kg/kg BM ^{bssc})	0,22	0,30
Puissance thermique consommée (kW)	-4469,34	39875,17
Puissance thermique consommée (MJ/kg CH ₄)	-12,26	82,14
Puissance énergétique produite (kW)	18310,52	24384,62
Puissance énergétique produite (MJ/kg CH ₄)	50,23	50,23
Taux de retour énergétique	-4,10	0,61
Coût de production du CH ₄ (€/kg)	0,09	4,33
Prix de vente du CH ₄ (marché) (€/kg)	1,90	1,90
Écart prix du marché-coût de production	-95,20%	127,99%
Bilan CO ₂ (kg/h)	2795,64	-6888,51
Indice carbone (kg de CO ₂ produit /kg de CH ₄)	2,13	-3,94

Sur le tableau au-dessus, nous observons que les microalgues ont une capacité de production de méthane plus élevées que le déchet de bois pour des débits d'entrée équivalents en termes énergétiques. Pourtant, la consommation énergétique du procédé de valorisation des microalgues est beaucoup plus élevée que celui utilisant le déchet de bois qui, sous les mêmes hypothèses, conduit à une récupération potentielle d'énergie sous forme de chaleur, en plus de celle contenue dans le méthane produit. Les faibles coûts d'alimentation du procédé et d'opération font aussi que l'utilisation des déchets de bois conduit à un faible coût de production. Le désavantage de cette voie de valorisation revient aux émissions de CO₂, plus élevées dans le cas des déchets de bois que dans le cas des micro algues.

L'exploitation des déchets de bois sur cette voie se montre donc prometteuse, au regard des hypothèses importantes utilisées dans le cadre de ces travaux. Bien sûr, le débit maximal du déchet de bois doit être réévalué.

Comme il vient d'être montré dans les paragraphes précédents, le débit de biomasse pouvant être mobilisé est un facteur clé de l'obtention d'une forme de rentabilité économique pour la valorisation de micro-algues. Néanmoins, même si

cette disponibilité n'est pas encore actuelle, elle constitue le cœur de notre étude. Aussi, dans les paragraphes qui suivent, nous considérons que le débit utilisé correspond à celui pouvant être produit aujourd'hui et nous nous limiterons à une étude des résultats d'un point de vue énergétique et non plus économique.

4.2.1.2 Analyse Technique

4.2.1.2.1 Production de CH₄ via digestion anaérobie

4.2.1.2.1.1 Microalgues

Une autre voie de production de CH₄ envisagée lors de ces travaux est la digestion anaérobie. Nous allons donc évaluer la production de méthane par le biais de cette voie et à partir des microalgues comme biomasse brute. La fonction objectif de cette étude sera la production de CH₄, qui sera maximisée.

La solution de l'optimisation de cette voie conduit à une production maximale de CH₄ de 1,80 kg/h, équivalent à une production spécifique égale à 0,31 kg de CH₄ par kg de biomasse brute (base sèche sans cendres).

À la solution, les valeurs des variables d'optimisation sont :

Tableau 106 Valeurs des variables d'optimisation. Production de CH₄. Microalgue. Digestion anaérobie.

Étape	Variable	Valeur
Prétraitement	Configuration	$y_{AD,1} = 1$
	Temps rétention de la digestion anaérobie (jours)	60,00

Comme attendu, la seule brique technologique dans le prétraitement est la digestion anaérobie et le temps de séjour atteint sa borne supérieure.

Le schéma de la chaîne de valorisation complète ainsi que les courants de matière en entrée et en sortie du digesteur et le courant de biogaz produit sont reportés en figure suivante.

Figure 41 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge Production de CH₄. Microalgues. Digestion anaérobie.

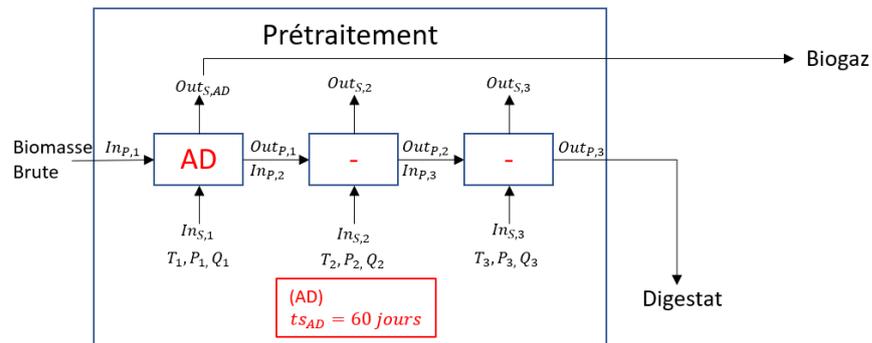


Tableau 107 Prétraitement. Production de CH₄. Microalgues. Digestion anaérobie.

	$In_{P,1}$	$Out_{P,1}/In_{P,2}$
Débit (kg/s)	0,02	0,02
Débit (kg/h)	64,80	59,10
PCI (MJ/kg) ^{bh}	1,84	0,10
Hum, ^{bh}	90,00%	96,96%
Cen, ^{bh}	0,90%	0,99%
Org, ^{bh}	9,10%	2,05%
Carb, ^{bssc}	56,92%	17,60%
Lipi, ^{bssc}	14,84%	10,52%
Prot, ^{bssc}	22,50%	10,71%
Iner, ^{bssc}	5,75%	61,17%
C ^{bssc}	53,01%	58,62%
H ^{bssc}	8,67%	13,25%
O ^{bssc}	35,05%	22,25%
N ^{bssc}	3,26%	5,83%
S ^{bssc}	0,01%	0,05%

bh- composition en base humide

bssc- composition en base sèche sans cendres.

Tableau 108 Biogaz. Production de CH₄. Microalgues. Digestion anaérobie.

	$Out_{S,AD}$
Base massique	
Débit (kg/h)	5,70
N ₂	0,00%
H ₂	0,00%
CO	68,38%
CO ₂	0,00%
H ₂ O	31,62%
CH ₄	0,00%
H ₂ S	0,00%
O ₂	0,00%
Base molaire	
Débit (kmol/h)	0,20
N ₂	0,00%
H ₂	0,00%
CO	0,00%
CO ₂	44,02%
H ₂ O	0,00%
CH ₄	55,98%
H ₂ S	0,0%
O ₂	0,00%
Pression (bar)	1,00
Température (K)	308,00

Par rapport à la biomasse brute, le digestat possède moins de de matière organique. C'est le résultat de la dégradation des composés biochimiques lors de la digestion anaérobie. Le rendement massique de la matière organique calculé pour cette opération unitaire est de 20,56%. En termes de composition, le biogaz issu de la méthanisation possède une fraction de 55,98 %mol de CH₄ et 44,02 %mol de CO₂.

Par ailleurs, pour maintenir la température de la digestion à 35°C, une puissance thermique de 12,96 kW doit être fournie au réacteur.

Et, concernant les débits de CO₂ dans le procédé, une valeur de 3,90 kg/h a été calculé en sortie du digesteur tandis que 13,24 kg/h sont nécessaires à la culture d'algues.

Le tableau ci-dessous récapitule les variables clés du procédé de valorisation par de digestion anaérobie et reprend celles de méthanation catalytique.

Tableau 109 Synthèse des variables clés du procédé de valorisation. Production de CH₄. Microalgues. Digestion anaérobie.

Variable	Digestion	Méthanation
Production maximale de CH ₄ (kg/h)	1,80	1,72
Production spécifique de CH ₄ (kg/kg BM ^{bssc})	0,31	0,29
Puissance thermique consommée (kW)	12,96	38,83
Puissance thermique consommée (MJ/kg CH ₄)	25,89	81,39
Puissance énergétique produite (kW)	25,15	23,96
Puissance énergétique produite (MJ/kg CH ₄)	50,23	50,23
Taux de retour énergétique	1,94	0,62
Bilan CO ₂ (kg/h)	-9,34	-6,65
Indice carbone (kg de CO ₂ produit /kg de CH ₄)	-5,18	-3,87

En comparaison, le procédé de valorisation qui utilise la digestion anaérobie présente des meilleurs résultats en ce qui concerne la production totale, le taux de retour énergétique et l'indice carbone. Cela est un exemple de l'application de l'outil pour réaliser une première comparaison entre scénarios et pour guider des études plus détaillées.

4.2.2 Production de syngaz

L'ensemble des opérations unitaires envisagées lors de ces travaux permet d'identifier deux voies de production de syngaz (figure ci-dessous) :

- L'une s'appuyant sur la gazéification de la biomasse à l'issue du prétraitement ;
- L'autre par le reformage à sec du biogaz produit lors de la digestion anaérobie.

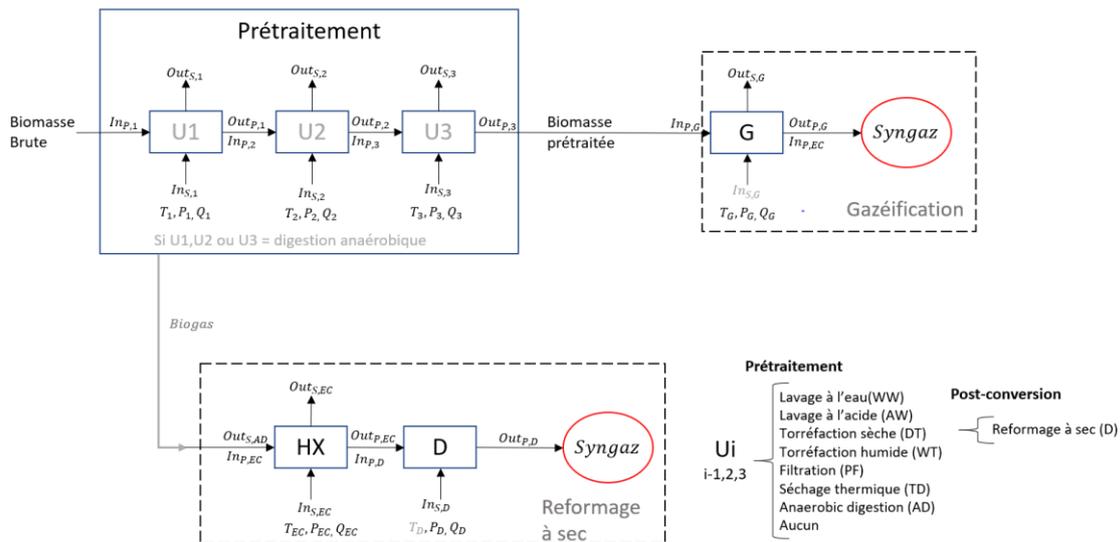


Figure 42 Schéma bloc de la chaîne de valorisation pour la production de syngaz. Études de cas.

Dans ce paragraphe, ces deux voies seront évaluées à partir de l'optimisation de la chaîne de valorisation dans le but de maximiser la production de syngaz, identifié comme un mélange de CO et H₂. Le problème d'optimisation est donc formulé de la manière suivante :

$$\max_{x_{opt}, y_{BT,ST}} Prod. Syngaz (kg/h) = F_{gaz/ras}^{H_2} \cdot MM_{H_2} + F_{gaz/ras}^{CO} \cdot MM_{H_2}$$

$$x_{opt} \in \mathbb{R}^{nxc}$$

$$y_{BT,ST} \in \{0; 1\}^{nBT \times nST}$$

Où $F_{gaz/ras}^{H_2}$ et $F_{gaz/ras}^{CO}$ sont les débits molaires de l'H₂ et du CO dans les syngaz issu de la gazéification (gaz) ou du reformage à sec (ras).

Les équations concernant l'étape de prétraitement vont être utilisées pour contraindre le problème dans les deux voies de valorisation ainsi :

$$\mathcal{F}_{PT} = 0 \quad (144)$$

Dans la voie de production de syngaz par gazéification, les équations représentant cette étape de conversion sont aussi des contraintes du problème, alors :

$$\mathcal{F}_{gaz} = 0 \quad (145)$$

Et, pour la voie impliquant le reformage du biogaz, le modèle de réacteur de reformage à sec est utilisé en tant que contrainte du problème :

$$\mathcal{F}_{ras} = 0 \quad (146)$$

Pour que le biogaz puisse être alimenté au réacteur de reformage à la température opératoire, un échangeur de chaleur est placé entre la digestion anaérobie et ce réacteur, la température de sortie du biogaz (T_{AD}) est d'environ 35°C tandis que le réacteur de reformage opère à une température (T_{ras}) entre 873K et 973K :

$$Q_{EC} = \sum_{j=CO_2, CH_4} \frac{\dot{m}_{AD}^j}{MM_j} \cdot \int_{T_{AD}}^{T_{ras}} \bar{c}_{p_j}(T) dT \quad (147)$$

De plus, le ratio stœchiométrique de la réaction de reformage est 1 :1 entre méthane et dioxyde de carbone, alors nous allons ajouter un courant secondaire au réacteur de reformage pour ajuster ce ratio. Communément, le biogaz est plus riche en CH₄ qu'en CO₂, alors ce courant secondaire consiste dans un apport de CO₂ pur ($x_{S,D}^{CO_2} = 1$) supplémentaire dans le réacteur dont le débit ($\dot{m}_{S,D}$) est calculé par :

$$\frac{\dot{m}_{AD}^{CO_2} + \dot{m}_{S,D}}{\dot{m}_{AD}^{CH_4}} = 1 \quad (148)$$

Où $\dot{m}_{AD}^{CO_2}$ et $\dot{m}_{AD}^{CH_4}$ sont les débits massiques de CO₂ et de CH₄ produits par la digestion anaérobie.

Tout d'abord, nous allons analyser la production de syngaz par gazéification en utilisant trois types de biomasse brute en entrée : Microalgues ; macroalgues ; Microalgues et macroalgues ensemble. Ensuite, une étude sur la production de syngaz par reformage à sec en utilisant microalgues et macroalgues comme biomasse brute sera menée afin de comparer les deux voies.

4.2.2.1 Gazéification

4.2.2.1.1 Microalgues

En maximisant la production de syngaz utilisant les microalgues (CV), un débit de syngaz de syngaz (CO + H₂) égal à 6,05 kg/h est calculé ce qui équivaut à une production spécifique de 1,03 kg de CO +H₂ par kilogramme de biomasse brute (base sèche sans cendres) en entrée de la chaîne de valorisation.

Les variables d'optimisation pour atteindre cette production de syngaz sont :

Tableau 110 Valeurs des variables d'optimisation. Production de syngaz. Microalgues. Gazéification.

Étape	Variable	Valeur
Prétraitement	Configuration	$y_{TD,1} = 1$
	Fraction d'eau après séchage	0%
Conversion	Débit d'agent gazéifiant – O ₂ (kg/h)	3,86 (ER = 0,2 ; $T_{gaz} = 1054,51 K$)

Le schéma ci-dessous récapitule ces variables d'optimisation et les tableaux présentent les courants de matière impliqués dans le procédé de valorisation.

Figure 43 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge. Production de syngaz. Microalgues. Gazéification.

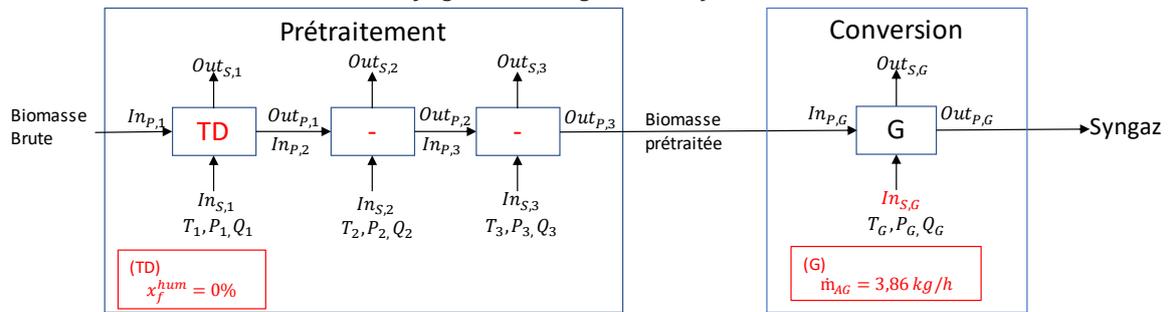


Tableau 111 Prétraitement. Production de syngaz. Microalgues. Gazéification.

	$In_{P,1}$	$Out_{P,1} / In_{P,2}$
Débit (kg/s)	0,0180	0,0018
Débit (kg/h)	64,80	6,48
PCI (MJ/kg) ^{bh}	1,84	18,43
Hum. ^{bh}	90,00%	0,00%
Cen. ^{bh}	0,90%	9,02%
Org. ^{bh}	9,10%	90,98%
Carb. ^{bssc}	56,92%	56,92%
Lipi. ^{bssc}	14,84%	14,84%
Prot. ^{bssc}	22,50%	22,50%
Iner. ^{bssc}	5,75%	5,75%
C ^{bssc}	53,01%	53,01%
H ^{bssc}	8,67%	8,67%
O ^{bssc}	35,05%	35,05%
N ^{bssc}	3,26%	3,26%
S ^{bssc}	0,01%	0,01%

bh- composition en base humide

bssc- composition en base sèche sans cendres.

Tableau 112 Conversion. Production de syngaz. Microalgues. Gazéification.

	$In_{S,G}$	$Out_{P,G}$
Base massique		
Débit (kg/h)	3,86	9,75
N ₂	0,00%	1,97%
H ₂	0,00%	4,10%
CO	0,00%	57,91%
CO ₂	0,00%	26,01%
H ₂ O	0,00%	9,83%
CH ₄	0,00%	0,17%
H ₂ S	0,00%	0,01%
O ₂	100,00%	0,00%
Base molaire		
Débit (kmol/h)	0,12	0,01
N ₂	0,00%	1,32%
H ₂	0,00%	38,44%
CO	0,00%	38,74%
CO ₂	0,00%	11,07%
H ₂ O	0,00%	10,23%
CH ₄	0,00%	0,20%
H ₂ S	0,00%	0,00%
O ₂	100,00%	0,00%
Pression (bar)	1,00	1,00
Température (K)	298,00	1054,51

Le procédé optimal de prétraitement dans ce scénario se résume à une opération de séchage thermique de la biomasse brute ce qui réduit l'humidité du courant principal du procédé à 0%. Ici, une teneur en humidité de zéro est calculée, car la limite inférieure pour cette variable est de 0 % et la consommation énergétique du séchage thermique a été considérée comme constante. Pour se rapprocher de la réalité, il serait nécessaire de développer un modèle de consommation énergétique pour cette opération unitaire qui dépend de l'humidité finale. Cette biomasse séchée

est par la suite gazéifiée grâce à un apport d'oxygène égal à 3,86 kg/h ce qui assure un ratio équivalent de 0,2 et une température adiabatique de gazéification égale à 1054,51 K.

Comme il est observé dans le Tableau 112, le syngaz est composé d'environ 77% de H₂ et CO dans un rapport CO/H₂ aux alentours de 1 et de 11,07% de CO₂ et 10,23% de H₂O. Cette composition conduit à un PCI du syngaz de 9,07 MJ/Nm³ ou 10,85 MJ/kg.

Pour la chaîne complète, une consommation énergétique totale de 47,01 kW est calculée (relative au séchage thermique).

La consommation de CO₂ du procédé est de 13,24 kg/h et sa production est de 2,54 kg/h.

L'ensemble des variables clés caractérisant le procédé de valorisation sont listée ci-dessous :

Tableau 113 Synthèse des variables clés du procédé de valorisation. Production de syngaz. Microalgues. Gazéification.

Variable	Valeur
Production maximale de CO+H ₂ (kg/h)	6,05
Production spécifique de CO+H ₂ (kg/kg BM ^{bssc})	1,03
Fraction (CO + H ₂)	77,18%
Rapport H ₂ /CO	0,99
Température (K)	1054,51
PCI (MJ/Nm ³)	9,07
Puissance thermique consommée (kW)	47,01
Puissance thermique consommée (MJ/kg CO+H ₂)	27,97
Puissance énergétique produite (kW)	29,39
Puissance énergétique produite (MJ/kg CO+H ₂)	17,49
Taux de retour énergétique	0,63
Bilan CO ₂ (kg/h)	-10,70
Indice carbone (kg de CO ₂ produit /kg de CO+H ₂)	-1,77

4.2.2.1.2 Macroalgues

Si, à la place des microalgues, nous utilisons les macroalgues (UL) pour alimenter le procédé de valorisation, une production maximale de syngaz de 257,26 kg/h est calculée ou 0,80 kg de CO+H₂ par kilogramme de biomasse brute (base sèche sans cendres).

La solution en termes de variables d'optimisation est présentée ci-dessous et illustrée à travers un schéma bloc du procédé par la suite :

Tableau 114 Valeurs des variables d'optimisation. Production de syngaz. Macroalgues. Gazéification.

Étape	Variable	Valeur
	Configuration	$y_{TD,1} = 1$ $y_{DT,2} = 1$
Prétraitement	Fraction d'eau après séchage	6,68%
	Temps de torréfaction(min)	37,98
	Température de torréfaction (K)	523,93
Conversion	Débit d'agent gazéifiant – O ₂ (kg/h)	56,92 (ER = 0,2 ; $T_{gaz} = 1143,00$ K)

Figure 44 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge. Production de syngaz. Macroalgues. Gazéification

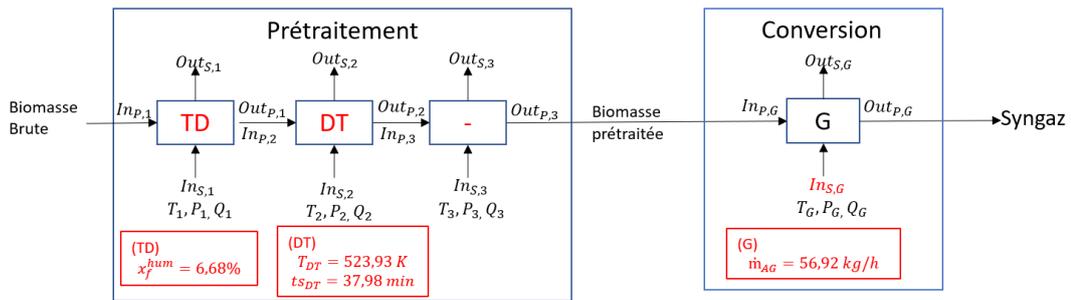


Tableau 115 Prétraitement. Production de syngaz. Macroalgues. Gazéification

	$In_{p,1}$	$Out_{p,1}/In_{p,2}$	$Out_{p,2}/In_{p,3}$
PCI (MJ/kg) ^{bh}	0,59	11,02	12,37
Hum. ^{bh}	95,00%	6,68%	0,00%
Cen. ^{bh}	1,66%	30,89%	40,76%
Org. ^{bh}	3,35%	62,43%	59,24%
Carb. ^{bssc}	52,30%	52,30%	52,30%
Lipi. ^{bssc}	2,20%	2,20%	2,20%
Prot. ^{bssc}	15,90%	15,90%	15,90%
Iner. ^{bssc}	29,60%	29,60%	29,60%
C ^{bssc}	35,60%	35,60%	47,45%
H ^{bssc}	7,20%	7,20%	6,48%
O ^{bssc}	52,20%	52,20%	39,37%
N ^{bssc}	2,80%	2,80%	3,89%
S ^{bssc}	2,20%	2,20%	3,06%

bh- composition en base humide

bssc- composition en base sèche sans cendres.

Tableau 116 Conversion et post-conversion. Production de syngaz. Macroalgues. Gazéification

	$In_{s,G}$	$Out_{p,G}$
Base massique		
Débit (kg/h)	56,92	257,26
N ₂	0,00%	3,03%
H ₂	0,00%	4,61%
CO	0,00%	82,44%
CO ₂	0,00%	5,14%
H ₂ O	0,00%	2,07%
CH ₄	0,00%	0,19%
H ₂ S	0,00%	2,53%
O ₂	100,00%	0,00%
Base molaire		
Débit (kmol/h)	1,78	14,63
N ₂	0,00%	1,90%
H ₂	0,00%	40,62%
CO	0,00%	51,88%
CO ₂	0,00%	2,06%
H ₂ O	0,00%	2,02%
CH ₄	0,00%	0,21%
H ₂ S	0,00%	1,31%
O ₂	100,00%	0,00%
Pression (bar)	1,00	1,00
Température (K)	298,00	1143,00

Le procédé de valorisation optimal pour la conversion de macroalgues en syngaz est similaire à celui pour les macroalgues avec une différence principale dans la configuration du prétraitement.

Il est en effet nécessaire d'introduire une étape de torréfaction sèche en plus de celle de séchage dans la chaîne de prétraitement des macroalgues. Ainsi, lors de cette étape, la biomasse est séchée jusqu'à une teneur de 6,68% en eau, ensuite elle est soumise à la torréfaction sèche où elle est densifiée énergétiquement (voir PCI des courants de biomasse). Les conditions optimales de température et temps de torréfaction sont calculées à 523,93 K et 37,98 min, les rendements de la matière

organique et le rendement énergétique correspondants sont, respectivement, de 71,9% et de 93,51%.

Le syngaz produit par la gazéification de cette biomasse prétraitée est composé à 92,49% de CO et d'H₂ ainsi que des traces (<3%) de N₂, H₂O, CO₂ et H₂S. Le débit d'agent gazéifiant est de 56,92 kg/h ce qui correspond à un ratio équivalent égal à 0,2. Le gazéifieur opère à une température adiabatique de 1143,00 K. Le pouvoir calorifique de ce syngaz est de 11,27 MJ/Nm³ ou 14,33 MJ/kg.

En termes d'énergie, le procédé a une consommation de 6335,53 kW dont la totalité est destinée au prétraitement.

Ci-dessous, des variables correspondant à la productivité, l'efficacité énergétique et aux émissions de CO₂ sont présentées :

Tableau 117 Synthèse des variables clés du procédé de valorisation. Production de syngaz. Macroalgues. Gazéification.

Variable	Valeur
Production maximale de CO+H ₂ (kg/h)	223,95
Production spécifique de CO+H ₂ (kg/kg BM ^{bssc})	0,80
Fraction (CO + H ₂)	92,49%
Rapport H ₂ /CO	0,78
Température (K)	1143,00
PCI (MJ/Nm ³)	11,27
Puissance thermique consommée (kW)	6335,53
Puissance thermique consommée (MJ/kg CO+H ₂)	101,84
Puissance énergétique produite (kW)	1023,88
Puissance énergétique produite (MJ/kg CO+H ₂)	16,44
Taux de retour énergétique	0,16
Bilan CO ₂ (kg/h)	13,21
Indice carbone (kg de CO ₂ produit /kg de CO+H ₂)	0,06

4.2.2.1.3 Microalgues et Macroalgues

Pour compléter l'étude sur la production de syngaz par gazéification, nous avons utilisé une entrée de biomasse brute dans le procédé composée de microalgues et macroalgues (CV+UL). Cela a résulté dans une production maximale de syngaz de 232,87 kg/h, soit 0,82 kg/kg de biomasse brute (base sèche sans cendres).

Le procédé optimal de valorisation est caractérisé par les valeurs suivantes des variables d'optimisation :

Tableau 118 Valeurs des variables d'optimisation. Production de syngaz. Microalgues et macroalgues. Gazéification.

Étape	Variable	Valeur
	Configuration	$y_{TD,1} = 1$ $y_{DT,2} = 1$
Prétraitement	Fraction d'eau après séchage	8,31%
	Temps de torréfaction (min)	31,98
	Température de torréfaction (K)	523,00
Conversion	Débit d'agent gazéifiant – O ₂ (kg/h)	58,23 (ER = 0,2 ; $T_{gaz} = 1203,84$ K)

Le schéma du procédé avec les variables d'optimisation et les courants de matière impliqués est présenté ci-après :

Figure 45 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge. Production de syngaz. Microalgues et macroalgues. Gazéification.

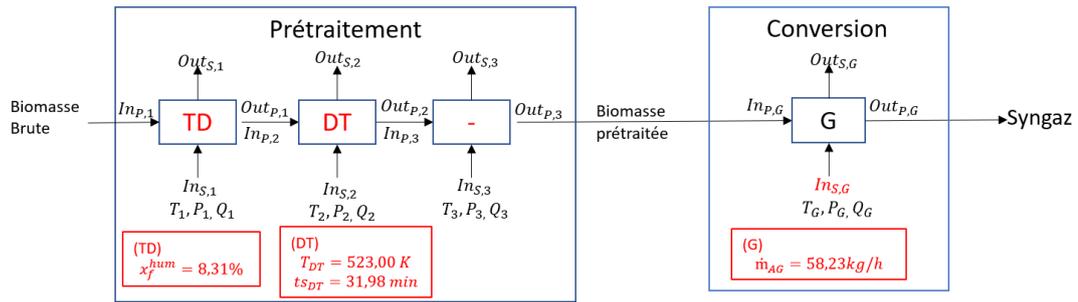


Tableau 119 Prétraitement. Production de syngaz. Microalgues et macroalgues. Gazéification.

	$In_{p,1}$	$Out_{p,1}/In_{p,2}$	$Out_{p,2}/In_{p,3}$
Débit (kg/h)	8395,20	461,34	347,21
PCI (MJ/kg) ^{bh}	0,59	10,75	12,50
Hum, ^{bh}	94,96%	8,31%	0,00%
Cen, ^{bh}	1,65%	30,01%	39,88%
Org, ^{bh}	3,39%	61,68%	60,12%
Carb, ^{bssc}	52,40%	52,40%	52,40%
Lipi, ^{bssc}	2,46%	2,46%	2,46%
Prot, ^{bssc}	16,04%	16,04%	16,04%
Iner, ^{bssc}	29,11%	29,11%	29,11%
C ^{bssc}	35,96%	35,96%	47,09%
H ^{bssc}	7,23%	7,23%	6,34%
O ^{bssc}	51,84%	51,84%	39,80%
N ^{bssc}	2,81%	2,81%	3,83%
S ^{bssc}	2,15%	2,15%	2,94%

bh- composition en base humide

bssc- composition en base sèche sans cendres.

Tableau 120 Conversion. Production de syngaz. Microalgues et macroalgues. Gazéification.

	$In_{s,G}$	$Out_{p,G}$
Base massique		
Débit (kg/h)	58,23	266,99
N ₂	0,00%	2,99%
H ₂	0,00%	4,54%
CO	0,00%	82,68%
CO ₂	0,00%	4,96%
H ₂ O	0,00%	2,34%
CH ₄	0,00%	0,05%
H ₂ S	0,00%	2,44%
O ₂	100,00%	0,00%
Base molaire		
Débit (kmol/h)	1,82	15,08
N ₂	0,00%	1,89%
H ₂	0,00%	40,22%
CO	0,00%	52,27%
CO ₂	0,00%	1,99%
H ₂ O	0,00%	2,30%
CH ₄	0,00%	0,06%
H ₂ S	0,00%	1,27%
O ₂	100,00%	0,00%
Pression (bar)	1,00	1,00
Température (K)	298,00	1203,84

De façon similaire au cas des macroalgues, le procédé traitant le mélange a une étape de prétraitement composée de séchage thermique et torréfaction sèche

Dans le premier étage de prétraitement, le séchage est utilisé pour enlever l'humidité de la biomasse brute jusqu'une fraction optimale de 8,31%. Lors du deuxième étage, la torréfaction sèche est mise en œuvre à une température de 523,00K et pendant un temps de séjour de 31,98 min. Dans ces conditions, les valeurs de η_m^{org} et η_E sont de 73,33 % et de 84,45%. À la suite de cette opération, le PCI en base humide du courant de biomasse est augmenté d'environ 16%.

Le gaz produit par la gazéification de la biomasse issue du prétraitement est composé majoritairement de CO et H₂ (92,49%) et il possède un PCI de 11,23 MJ/Nm³ ou 14,21 MJ/kg. L'obtention de ce syngaz se fait par l'utilisation d'un débit d'agent gazéifiant (O₂) égal à 58,23 kg/h assurant un ER de 0,2 dans le gazéifieur. La température adiabatique du système est de 1203,04 K.

Cette chaîne de valorisation requiert une consommation de 6382,45 kW pour les opérations unitaires de séchage et de torréfaction sèche.

Les autres caractéristiques de ce procédé sont affichées ci-dessous :

Tableau 121 Synthèse des variables clés du procédé de valorisation. Production de syngaz. Microalgue et macroalgues. Gazéification.

Variable	Valeur
Production maximale de CO+H ₂ (kg/h)	232,87
Production spécifique de CO+H ₂ (kg/kg BM ^{bssc})	0,82
Fraction (CO + H ₂)	92,49%
Rapport H ₂ /CO	0,77
Température (K)	1023,84
PCI (MJ/Nm ³)	11,23
Puissance thermique consommée (kW)	6382,45
Puissance thermique consommée (MJ/kg CO+H ₂)	98,67
Puissance énergétique produite (kW)	1053,88
Puissance énergétique produite (MJ/kg CO+H ₂)	16,29
Taux de retour énergétique	0,17
Bilan CO ₂ (kg/h)	0,00
Indice carbone (kg de CO ₂ produit /kg de CO+H ₂)	0,00

4.2.2.1.4 Analyse comparée

Pour comparer l'utilisation des trois biomasses brutes, le tableau ci-dessous récapitule les variables clés utilisées pour synthétiser les procédés de valorisation ainsi que certaines variables caractéristiques du scénario de production de syngaz :

Tableau 122 Variables des procédés de valorisation. Production de syngaz. Microalgue et/ou macroalgues. Gazéification.

Variable	CV	UL	UL+CV
Production maximale de CO+H ₂ (kg/h)	6,05	223,95	232,87
Production spécifique de CO+H ₂ (kg/kg BM ^{bssc})	1,03	0,80	0,82
Fraction (CO + H ₂)	77,18%	92,49%	92,49%
Rapport H ₂ /CO	0,99	0,78	0,77
Température (K)	1054,51	1143,00	1023,84
PCI (MJ/Nm ³)	9,07	11,27	11,23
Puissance thermique consommée (kW)	47,01	6335,53	6382,45
Puissance thermique consommée (MJ/kg CO+H ₂)	27,97	101,84	98,67
Puissance énergétique produite (kW)	29,39	1023,88	1053,88
Puissance énergétique produite (MJ/kg CO+H ₂)	17,49	16,44	16,29
Taux de retour énergétique	0,63	0,16	0,17
Bilan CO ₂ (kg/h)	-10,70	13,21	0,00
Indice carbone (kg de CO ₂ produit /kg de CO+H ₂)	-1,77	0,06	0,00

En termes de production spécifique de syngaz, les résultats démontrent que la variété de microalgues utilisée comme matériel d'étude permet de produire 20% de plus de syngaz par kg de matière organique. Non seulement en termes de production spécifique, mais de manière générale, les résultats de la biomasse brute représentant microalgues et macroalgues sont très proches à ceux obtenus à partir des macroalgues. En effet, si nous comparons ces deux courants de matière, on peut remarquer que les débits massiques, compositions et pouvoirs calorifiques sont presque identiques (Tableau 115 et Tableau 119). Cela est dû au faible pourcentage de microalgues dans ce mélange, une conséquence du faible débit de microalgues (64,8 kg/h) vis-à-vis de celui de macroalgues (8330,40 kg/h).

Concernant la fraction de CO et H₂ dans le syngaz, les biomasses brutes UL et UL+CV ont résulté dans des gaz plus riches en ces composés tandis que la

composition du gaz produit à partir des microalgues contient environ 20 % de produits d'oxydation complète (H_2O et CO_2). Cette différence de composition s'exprime bien sur le PCI des syngaz puisque le syngaz produit à partir des microalgues a un pouvoir calorifique environ 20% plus petit.

En ce qui concerne les aspects énergétiques de la chaîne de valorisation, la quantité d'énergie utilisable produite ne varie pas beaucoup en fonction de l'entrée de biomasse. Néanmoins, l'énergie requise dans les chaînes de valorisation des macroalgues et macroalgues avec microalgues reste très élevée. Par conséquent, les taux de retour énergétique de ces deux procédés sont faibles. Deux facteurs expliquent la différence sur ces taux, le premier est l'humidité des macroalgues qui est plus élevée et impacte directement la consommation énergétique du prétraitement et le deuxième est l'emploi de la torréfaction sèche qui engendre des dépenses énergétiques supplémentaires.

L'émission de CO_2 des procédés est aussi un élément de comparaison entre les procédés de valorisation. Ainsi, trois bilans CO_2 différents sont obtenus : l'un positif (UL), l'autre négatif (CV) et un troisième neutre (UL+CV). Pour la conversion de la CV, le débit de CO_2 nécessaire pour cultiver les microalgues est supérieur au débit produit lors de la valorisation, ainsi le bilan CO_2 est négatif. Dans le cas des macroalgues seules, il n'y a pas de besoin de CO_2 pour une étape de culture, alors il y a production de CO_2 sans consommation associée. Finalement, lors de la conversion de « UL + CV », les débits de CO_2 produits sont égaux à celui consommée par la culture de CV.

4.2.2.2 Reformage à sec

La deuxième voie de production de syngaz envisagée est celle utilisant la digestion anaérobie et le reformage à sec du biogaz produit. Pour réaliser l'étude d'optimisation et comparer avec la voie de production par gazéification, la biomasse d'étude a été le mélange des courants de microalgues et de macroalgues (UL + CV).

Le débit maximal de production de syngaz calculé a été de 206,40kg/h, équivalent à 0,73 kg/kg de biomasse brute (base sèche sans cendres) entrant dans le procédé.

Ci-dessous, les variables d'optimisation qui caractérisent le procédé de valorisation optimal sont présentées :

Tableau 123 Valeurs des variables d'optimisation. Production de syngaz. Microalgue. Reformage à sec.

Étape	Variable	Valeur
Prétraitement	Configuration	$y_{PF,1} = 1$ $y_{AD,2} = 1$
	Temps rétention de la digestion anaérobie (jours)	60,00
Reformage à sec	Température (K)	973,00
	Longueur du réacteur (m)	6,15
	Diamètre du réacteur (m)	0,12
	Nombre de tubes	1

Le schéma de la chaîne complète de valorisation est présenté ci-après :

Figure 46 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge. Production de syngaz. Microalgues et macroalgues. Reformage à sec.

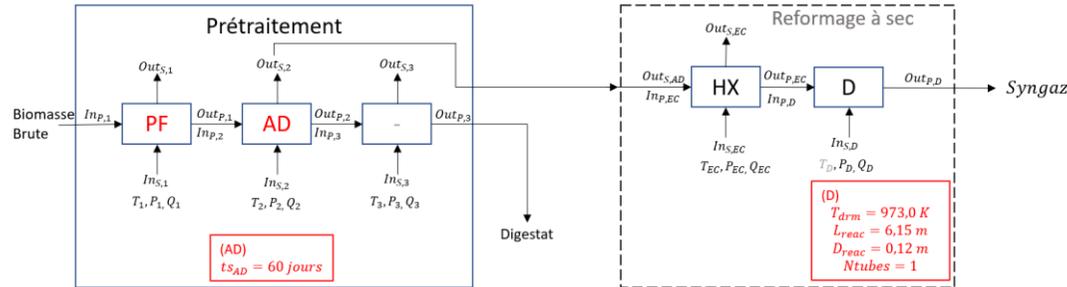


Tableau 124 Prétraitement. Production de syngaz. Microalgues et macroalgues. Reformage à sec.

	$In_{P,1}$	$Out_{P,1}/In_{P,2}$	$Out_{P,2}/In_{P,3}$
Débit (kg/h)	8395,20	1398,73	860,16
PCI (MJ/kg) ^{bh}	1,84	9,84	0,35
Hum. ^{bh}	94,96%	73,00%	75,61%
Cen. ^{bh}	1,65%	8,89%	14,46%
Org. ^{bh}	3,39%	18,11%	9,92%
Carb. ^{bssc}	52,40%	52,40%	7,63%
Lipi. ^{bssc}	2,46%	2,46%	0,00%
Prot. ^{bssc}	16,04%	16,04%	4,81%
Iner. ^{bssc}	29,11%	29,11%	87,56%
C ^{bssc}	35,96%	36,68%	64,30%
H ^{bssc}	7,23%	7,87%	22,66%
O ^{bssc}	51,84%	52,34%	10,39%
N ^{bssc}	2,81%	3,16%	2,53%
S ^{bssc}	2,15%	2,42%	0,13%

bh- composition en base humide

bssc- composition en base sèche sans cendres.

Tableau 125 Conversion et post-conversion. Production de syngaz. Microalgues et macroalgues. Reformage à sec.

	$In_{S,D}$	$Out_{S,AD}/In_{P,EC}$	$Out_{P,EC}/In_{P,D}$	$Out_{P,D}$
Base massique				
Débit (kg/h)	17,78	223,24	241,02	241,02
N ₂	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
H ₂	0,00%	0,00%	0,00%	5,23%
CO	0,00%	0,00%	0,00%	80,40%
CO ₂	100,00%	71,21%	73,33%	7,35%
H ₂ O	0,00%	0,00%	0,00%	2,30%
CH ₄	0,00%	28,79%	26,67%	4,72%
H ₂ S	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
O ₂	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Base molaire				
Débit (kmol/h)	0,40	7,63	8,03	14,647
N ₂	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
H ₂	0,00%	0,00%	0,00%	43,05%
CO	0,00%	0,00%	0,00%	47,25%
CO ₂	100,00%	47,35%	50,00%	2,75%
H ₂ O	0,00%	0,00%	0,00%	2,10%
CH ₄	0,00%	52,65%	50,00%	4,85%
H ₂ S	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
O ₂	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Pression (bar)	1,00	1,00	1,00	0,41
Température (K)	973,00	311,00	973,00	973,00

Pour la production de syngaz par la chaîne incluant le reformage à sec, une étape de prétraitement composée de filtration et de digestion anaérobie est calculée. Après la filtration, le courant de biomasse a une humidité de 73%. Il est alors envoyé à la digestion anaérobie pour la production de biogaz. Le temps optimal de rétention du méthaniseur est de 60,00 jours et, une production de 223,24 kg/h de biogaz est réalisée (composé à 52,64% de méthane en fraction molaire).

Ce biogaz passe ensuite par un échangeur où sa température est portée de 311,00K à 973,00K (température optimale du réacteur) et il est envoyé dans le réacteur de reformage où le syngaz sera produit. Avec ce courant de biogaz, un débit de CO₂ supplémentaire de 17,78 kg/h est aussi nécessaire à l'obtention de conditions équimolaires des réactifs, CO₂ et CH₄. Le réacteur de reformage mesure 0,123 m de diamètre et 6,15 m de longueur. Finalement, le syngaz produit contient 90,30% en CO et H₂ et des traces d'autres composées, l'une des particularités du syngaz obtenu par reformage en comparaison avec celui produit par gazéification est la présence de CH₄ un peu plus élevée (réactif de la réaction de reformage non converti).

La consommation totale d'énergie dans procédé est présentée au tableau ci-dessous :

Tableau 126 Consommation énergétiques/Puissances thermiques et entrées secondaires des opérations unitaires de la chaîne de valorisation. Production de syngaz. Microalgues et macroalgues. Reformage à sec.

	Q_{OU} (kW)	In_S	\dot{m}_{In_S} (kg/h)
PT – Étage 1	7,38	-	-
PT – Étage 1	119,10	-	-
PT - Étage 3	0	-	-
Echangeur	72,77	-	-
Reformage	243,02	CO ₂	17,78
Total	442,27		

Au total, le procédé de valorisation consomme 442,27 kW dont 126,48 kW en prétraitement, 72,77 kW pour monter la température du courant d'entrée dans le réacteur et 243,02 kW pour soutenir la température de l'opération de reformage.

Ci-dessous, un tableau avec certaines variables du procédé a été établi pour le caractériser et faciliter la comparaison avec le procédé s'appuyant sur la gazéification,

les données de ce dernier (biomasse brute : UL+CV) sont aussi présentes dans le tableau pour une visualisation directe.

Tableau 127 Variables des procédés de valorisation. Production de syngaz. Microalgues et macroalgues. Reformage à sec.

Variable	Reformage	Gazéification
Production maximale de CO+H ₂ (kg/h)	206,40	232,87
Production spécifique de CO+H ₂ (kg/kg BM ^{bssc})	0,73	0,82
Fraction (CO + H ₂)	90,30%	92,49%
Rapport H ₂ /CO	0,91	0,77
Température (K)	973,00	1023,84
PCI (MJ/Nm ³)	12,33	11,23
Puissance thermique consommée (kW)	442,27	6382,45
Puissance thermique consommée (MJ/kg CO+H ₂)	7,71	98,67
Puissance énergétique produite (kW)	1123,86	1053,88
Puissance énergétique produite (MJ/kg CO+H ₂)	19,60	16,29
Taux de retour énergétique	2,54	0,17
Bilan CO ₂ (kg/h)	-13,31	0,00
Indice carbone (kg de CO ₂ produit /kg de CO+H ₂)	-0,06	0,00

La comparaison des voies de valorisation révèle que la voie utilisant la gazéification permet d'avoir une conversion plus importante de la matière organique en syngaz que celle utilisant le reformage à sec. La composition du gaz est assez similaire par rapport en monoxyde de carbone et en dihydrogène pour les deux voies, mais le rapport H₂/CO est plus proche de 1 dans le cas du reformage. Aussi, le syngaz issu de la gazéification est plus chaud et possède un pouvoir calorifique plus faible.

Le procédé utilisant le reformage à sec du biogaz est moins énergivore et, par conséquent, son taux de retour énergétique est meilleur, le procédé produit plus de 2 fois la puissance thermique consommée.

Le bilan CO₂ est aussi plus favorable pour la chaîne employant le reformage car cette espèce est consommée par la réaction principale du procédé et par les algues.

4.2.3 Production de chaleur

Le contexte de la production d'énergie thermique (chaleur) par combustion directe de la biomasse algale a aussi été étudié lors de cette thèse. Dans ce scénario, la chaîne de valorisation est composée de l'étape de prétraitement et de l'étape de combustion. Pour quantifier la puissance thermique produite, nous avons imaginé une étape d'échange de chaleur où la chaleur est retirée aux produits de combustion. Le schéma de la chaîne de valorisation pour la production de chaleur est proposé ci-dessous :

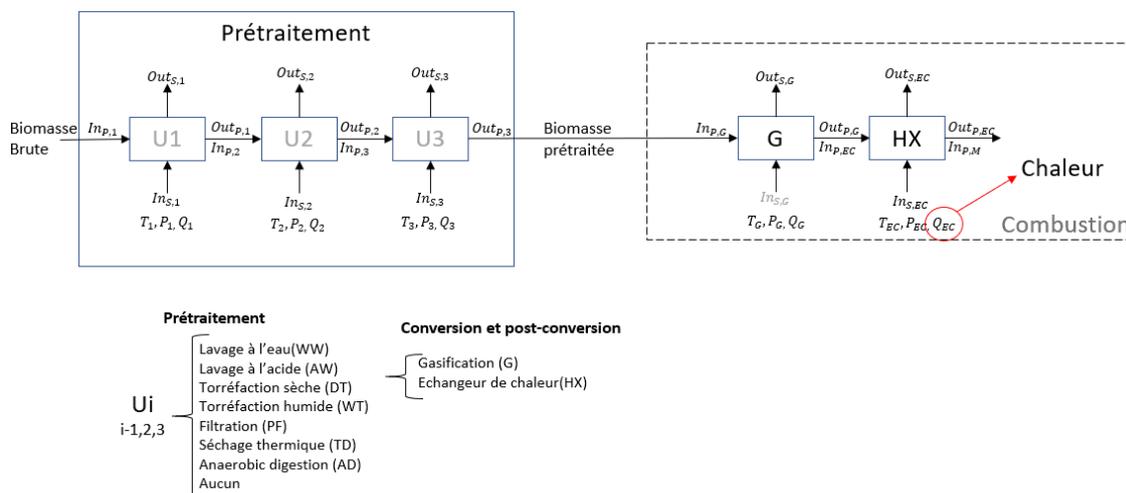


Figure 47 Schéma bloc de la chaîne de valorisation pour la production de chaleur. Études de cas.

Afin de prendre en compte aussi la consommation énergétique de la chaîne de prétraitement, la fonction objectif (appelée puissance nette) a été définie comme suit :

$$\min_{x_{C_{opt}}, y_{BT,ST}} Q_{EC} + \sum Q_{ST}$$

$$x_{C_{opt}} \in \mathbb{R}^{n_{xc}}$$

$$y_{BT,ST} \in \{0; 1\}^{n_{BT} \times n_{ST}}$$

Où Q_{ST} est la consommation énergétique de l'étage « ST » dans le prétraitement et Q_{EC} correspond à la puissance thermique de l'échangeur et est calculée par l'équation de l'échangeur de chaleur (contrainte du problème) où la température de la sortie du gaz de combustion a été imposée à 900 K (température supposée d'une chaudière à biomasse (Gebreegziabher et al., 2014)) :

$$Q_{EC} = \sum_j F_{gaz}^j \cdot \int_{T_{gaz}}^{900 K} \overline{c}_{p_j}(T) dT \quad (149)$$

La puissance thermique de l'échangeur est toujours négative car le gaz perd se refroidi une fois que la température de combustion est supérieure à la température en sortie de l'échangeur. C'est pour cela aussi qu'on vise minimiser la fonction objectif.

En plus du modèle d'échange de chaleur, les autres contraintes du problème sont :

- Le modèle de la superstructure de prétraitement ;

$$\mathcal{F}_{PT} = 0 \quad (150)$$

- Le modèle de la gazéification (utilisé en mode combustion).

$$\mathcal{F}_{GAZ} = 0 \quad (151)$$

Pour cette étude les biomasses brutes étudiées seront les microalgues et les macroalgues.

4.2.3.1 Microalgues

À partir des microalgues, une génération maximale de puissance thermique nette égale à -6,04 kW a été calculée.

Les variables d'optimisation dans la chaîne de production de chaleur ont été :

Tableau 128 Valeurs des variables d'optimisation. Production de chaleur. Microalgue.

Étape	Variable	Valeur
Prétraitement	Configuration	$y_{PF,1} = 1$
		$y_{TD,2} = 1$
	Fraction d'eau après séchage	0,00%
Gazéification	Débit d'agent gazéifiant - Air (kg/h)	52,67 (ER = 1,2 ; $T_{gaz} = 1787,89$ K)

La chaîne de prétraitement est constituée d'une étape de filtration et d'une étape de séchage thermique. Après la filtration, l'humidité du courant de biomasse est abaissée à 73%. Le séchage thermique est alors utilisé pour réduire cette valeur à 0,00%.

Le débit d'agent gazéifiant (air) est de 52,67 kg/h, ce débit permet d'assurer la combustion complète de la biomasse en raison de l'excès d'oxygène (ER = 1,2).

Le procédé de conversion optimal est illustré ci-dessous avec les courants de matière impliqués et les variables d'optimisation en rouge.

Figure 48 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge. Production de chaleur. Microalgues.

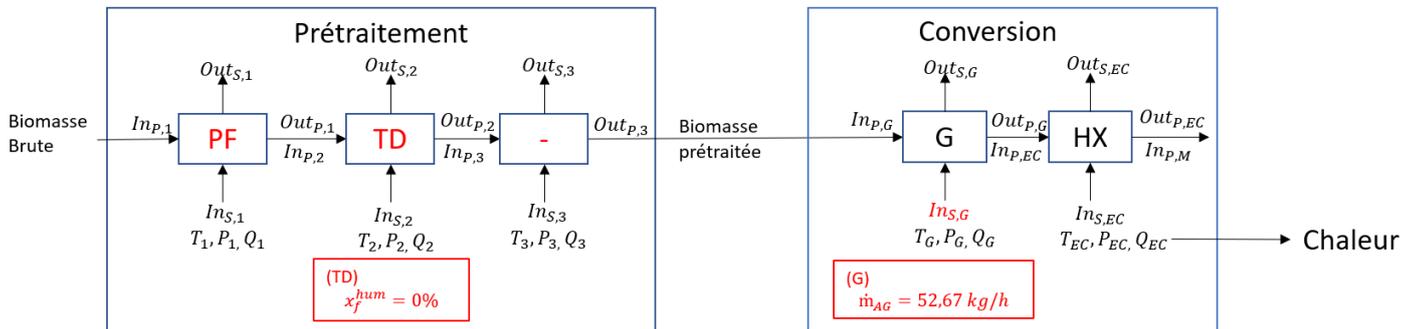


Tableau 129 Prétraitement. Production de chaleur. Microalgues.

	$In_{P,1}$	$Out_{P,1}/In_{P,2}$	$Out_{P,2}/In_{P,3}$
Débit (kg/s)	0,02	0,01	0,002
Débit (kg/h)	64,80	21,36	5,77
PCI (MJ/kg) ^{bh}	1,84	4,98	18,43
Hum, ^{bh}	90,00%	73,00%	0,00%
Cen, ^{bh}	0,90%	2,44%	9,02%
Org, ^{bh}	9,10%	24,56%	90,98%
Carb, ^{bssc}	56,92%	56,92%	56,92%
Lipi, ^{bssc}	14,84%	14,84%	14,84%
Prot, ^{bssc}	22,50%	22,50%	22,50%
Iner, ^{bssc}	5,75%	5,75%	5,75%
C ^{bssc}	53,01%	53,01%	53,01%
H ^{bssc}	8,67%	8,67%	8,67%
O ^{bssc}	35,05%	35,05%	35,05%
N ^{bssc}	3,26%	3,26%	3,26%
S ^{bssc}	0,01%	0,01%	0,01%

bh- composition en base humide

bssc- composition en base sèche sans cendres.

Tableau 130 Combustion. Production de chaleur. Microalgues.

	$In_{S,G}$	$Out_{P,G}$
Base massique		
Débit (kg/h)	52,67	57,92
N ₂	76,70%	70,05%
H ₂	0,00%	0,00%
CO	0,00%	0,01%
CO ₂	0,00%	17,59%
H ₂ O	0,00%	7,07%
CH ₄	0,00%	0,00%
H ₂ S	0,00%	0,00%
O ₂	23,30%	5,28%
Base molaire		
Débit (kmol/h)	1,65	2,01
N ₂	79,00%	72,31%
H ₂	0,00%	0,00%
CO	0,00%	0,01%
CO ₂	0,00%	11,55%
H ₂ O	0,00%	11,35%
CH ₄	0,00%	0,00%
H ₂ S	0,00%	0,00%
O ₂	21,00%	4,77%
Pression (bar)	1,00	1,00
Température (K)	298,00	1787,89

Les opérations unitaires de prétraitement sont mises en œuvre pour éliminer l'humidité de la biomasse et éviter de consommer de l'énergie pour son évaporation. Pour effectuer ce prétraitement, la consommation énergétique est de 12,40 kW.

Dans la gazéification, un débit d'air de 52,67 kg/h est utilisé et le ratio équivalent de l'opération s'élève donc à 1,2. L'excès d'oxygène dans la combustion se traduit par l'oxydation complète du carbone et de l'hydrogène en produisant de l'H₂O et le CO₂.

La puissance thermique libérée par la combustion de la charge permet d'atteindre une température adiabatique de 1787,89 K.

Le refroidissement du gaz de combustion jusqu'à 900 K permet la récupération d'une puissance de 18,44 kW.

Par ailleurs, la production totale de CO₂ associée à la combustion des microalgues est de 10,19 kg/h tandis que le besoin en CO₂ pour la culture est de 13,24 kg/h.

Le tableau de synthèse ci-dessous récapitule les valeurs des variables caractérisant la chaîne de valorisation :

Tableau 131 Variables des procédés de valorisation. Production de chaleur. Microalgues.

Variable	Valeur
Puissance thermique nette (kW)	-6,04
Production spécifique (kg/kg BM ^{bssc})	-1,02
Puissance thermique consommée (kW)	12,41
Puissance thermique produite (kW)	18,44
Taux de retour énergétique	1,49
Bilan CO ₂ (kg/h)	-3,05
Indice carbone (kg de CO ₂ produit /kg de CO+H ₂)	-0,51

4.2.3.2 Macroalgues

Le résultat de la maximisation de la production de chaleur par la combustion des macroalgues montre une valeur de puissance nette de 7,49 kW. À noter que la valeur positive de puissance indique que le procédé de valorisation consomme plus d'énergie qu'il n'en produit.

Ci-dessous, les valeurs optimales des variables du problème sont reportées.

Tableau 132 Valeurs des variables d'optimisation. Production de chaleur. Macroalgue.

Étape	Variable	Valeur
Prétraitement	Configuration	$y_{PF,1} = 1$
		$y_{TD,2} = 1$
	Fraction d'eau après séchage	2,9%
Gazéification	Débit d'agent gazéifiant - Air (kg/h)	1712,11 (ER = 1,2 ; $T_{gaz} = 2104,74$ K)

La même configuration qu'au cas précédent est trouvée pour les macroalgues. L'humidité de sortie du séchage en contrepartie n'est pas mise à 0% comme auparavant, mais l'humidité optimale pour les macroalgues est calculée à 2,9%.

Le débit d'air utilisé dans le gazéifieur est de 1712,11 kg/h (ER = 1,2).

Le schéma du procédé de valorisation et les courants de matière entre les opérations unitaires sont présentés ci-après :

Figure 49 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge. Production de chaleur. Macroalgue

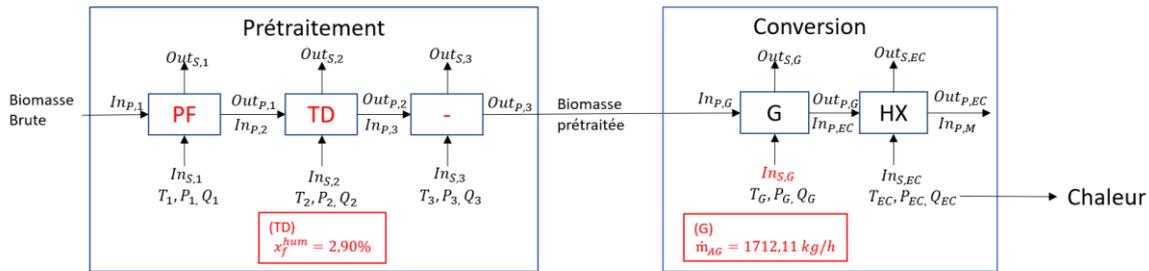


Tableau 133 Prétraitement. Production de chaleur. Macroalgue

	$In_{p,1}$	$Out_{p,1}/In_{p,2}$	$Out_{p,2}/In_{p,3}$
Débit (kg/s)	2,31	0,38	0,11
Débit (kg/h)	8330,40	1372,97	381,77
PCI (MJ/kg) ^{bh}	0,59	3,19	11,47
Hum, ^{bh}	95,00%	73,00%	2,90%
Cen, ^{bh}	1,66%	8,94%	32,14%
Org, ^{bh}	3,35%	18,06%	64,96%
Carb, ^{bssc}	52,30%	52,30%	52,30%
Lipi, ^{bssc}	2,20%	2,20%	2,20%
Prot, ^{bssc}	15,90%	15,90%	15,90%
Iner, ^{bssc}	29,60%	29,60%	29,60%
C ^{bssc}	35,60%	35,60%	35,60%
H ^{bssc}	7,20%	7,20%	7,20%
O ^{bssc}	52,20%	52,20%	52,20%
N ^{bssc}	2,80%	2,80%	2,80%
S ^{bssc}	2,20%	2,20%	2,20%

bh- composition en base humide

bssc- composition en base sèche sans cendres.

Tableau 134 Combustion. Production de chaleur. Macroalgue

	$In_{s,G}$	$Out_{p,G}$
Base massique		
Débit (kg/h)	1453,05	1712,11
N ₂	76,70%	65,50%
H ₂	0,00%	0,00%
CO	0,00%	0,18%
CO ₂	0,00%	18,63%
H ₂ O	0,00%	9,82%
CH ₄	0,00%	0,00%
H ₂ S	0,00%	0,34%
O ₂	23,30%	5,53%
Base molaire		
Débit (kmol/h)	45,41	60,06
N ₂	79,00%	66,85%
H ₂	0,00%	0,05%
CO	0,00%	0,18%
CO ₂	0,00%	12,10%
H ₂ O	0,00%	15,59%
CH ₄	0,00%	0,00%
H ₂ S	0,00%	0,28%
O ₂	21,00%	4,94%
Pression (bar)	1,00	1,00
Température (K)	298,00	2104,74

Le prétraitement, constitué par une étape de filtration et de séchage thermique permet de réduire l'humidité en deux étapes et de minimiser la consommation énergétique dans cette étape. L'humidité finale de la biomasse prétraitée est de 2,9%. Le prétraitement a donc finalement une consommation énergétique de 792,36 kW.

La combustion s'effectuant en excès d'air, le gaz produit est composé majoritairement d'azote et des produits d'oxydation complète du carbone et de l'hydrogène dans la biomasse. La température adiabatique calculée est de 2104,74 K.

La température de combustion dans le cas des macroalgues est inférieure à la température dans le scénario de microalgues, même si l'inverse est attendu compte tenu des PCI des biomasses prétraitées (Tableau 129 et Tableau 133). Cet effet est observé en raison de la présence d'un gaz diluant (l'azote) dans l'agent oxydant qui récupère une partie de la chaleur libérée par la réaction. Ainsi la température de combustion diminue avec l'augmentation du rapport entre débit d'agent oxydant – débit de biomasse ($\dot{m}_{AG}/\dot{m}_{BM}$).

Tableau 135 Température de combustion par ratio débit d'agent oxydant – débit de biomasse, microalgues et macroalgues. Production de chaleur

Cas	Microalgues	Macroalgues
$(\dot{m}_{AG}/\dot{m}_{BM})$	9,13	3,81
Température (K)	1787,89	2104,74

La puissance thermique, récupérée au niveau de l'échangeur de chaleur en aval de l'étage de combustion est de -784,87 kW.

Ci-dessous, le tableau résume les variables clés du procédé de conversion quant à l'efficacité énergétique et le bilan CO₂.

Tableau 136 Variables des procédés de valorisation. Production de chaleur. Macroalgues.

Variable	Valeur
Energie nette du procédé (kW)	7,49
Production spécifique d'énergie (kW/kg BM ^{bssc})	0,03
Puissance thermique consommée (kW)	792,36
Puissance thermique produite (kW)	784,87
Taux de retour énergétique	0,99
Bilan CO ₂ (kg/h)	319,00
Indice carbone (kg de CO ₂ produit /kg de CH ₄)	42,58

Comme le montre le tableau, la puissance thermique nette du procédé est positive et le taux de retour énergétique est inférieur à 1, les deux variables sont liées et elles indiquent que le procédé consomme plus d'énergie qu'il ne permet d'en récupérer dans l'échangeur de chaleur.

4.2.4 Production de dihydrogène

Le dihydrogène est un autre vecteur énergétique étudié dans le cadre de ces travaux de thèse. Le procédé de valorisation pour la production de H₂ est constitué d'une chaîne de prétraitement, d'une étape de gazéification et d'une conversion du syngaz par conversion du gaz à l'eau (WGS). Comme dans le cas de la méthanation catalytique, une étape d'échange de chaleur est envisagée pour ajuster la température du syngaz avant qu'il n'entre dans le réacteur catalytique. Le schéma du procédé décrit est présenté à la figure ci-dessous :

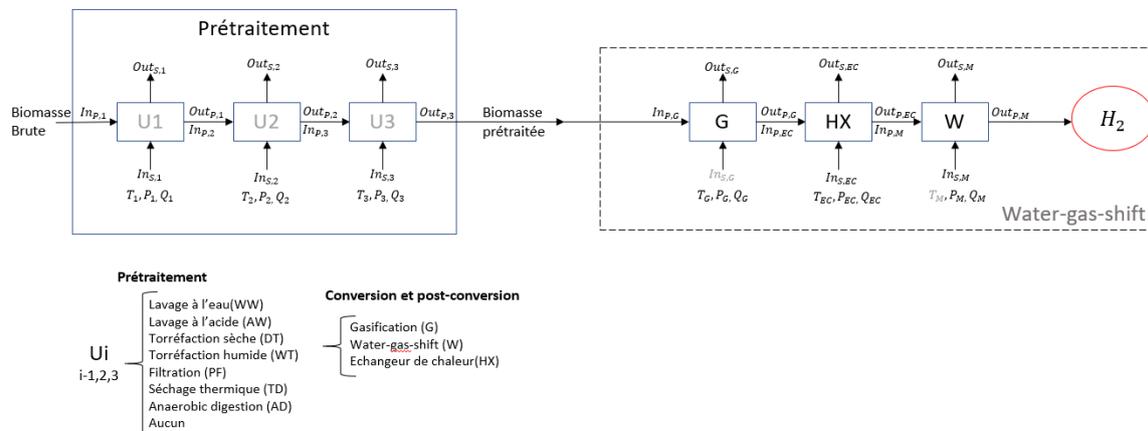


Figure 50 Schéma bloc de la chaîne de valorisation pour la production de dihydrogène. Études de cas.

La formulation du problème d'optimisation se fait de la même manière que dans le cas de la méthanation catalytique, mais la fonction objectif est la production de H₂. Elle est calculée à partir du débit molaire d'hydrogène à la sortie du réacteur de WGS ($F_{wgs}^{H_2}$, en kmol/h) :

$$\max_{x_{opt}, y_{BT,ST}} Prod. H_2 (kg/h) = F_{wgs}^{H_2} \cdot MM_{H_2}$$

$$x_{opt} \in \mathbb{R}^{nxc}$$

$$y_{BT,ST} \in \{0; 1\}^{nBT \times nST}$$

Les contraintes du problème sont listées ci-dessous. Elles correspondent aux équations des modèles mathématiques de l'étape de prétraitement, de la gazéification du WGS ainsi que du bilan d'énergie côté syngaz dans l'échangeur.

$$\mathcal{F}_{PT} = 0 \quad (152)$$

$$\mathcal{F}_{gaz} = 0 \quad (153)$$

$$\mathcal{F}_{wgs} = 0 \quad (154)$$

$$Q_{EC} = \sum_j F_j \int_{T_{gaz}}^{T_{wgs}} \overline{c}_{p_j}(T) dT \quad (155)$$

Lors du paragraphe suivant, ce problème sera résolu pour les cas où les microalgues sont utilisées comme biomasse brute du procédé de valorisation.

4.2.4.1 Microalgues

Dans le scénario de production de H₂ à partir de la microalgue CV, une valeur maximale de 0,68 kg/h a été calculée, cela équivaut à un rapport de 0,11 kg d'H₂ par kg de biomasse brute (base sèche sans cendres) entrant dans la chaîne de valorisation.

Les valeurs des variables d'optimisation sont présentées au tableau ci-dessous. Le schéma du procédé est illustré sur la Figure 51 et les caractéristiques des courants de matière sur le Tableau 138 et Tableau 139.

Tableau 137 Valeurs des variables d'optimisation. Production de H₂. Microalgues.

Étape	Variable	Valeur
Prétraitement	Configuration	$y_{TD,1} = 1$
	Fraction d'eau après séchage	39,14%
Gazéification	Débit d'agent gazéifiant – O ₂ (kg/h)	4,32 (ER = 0,42 ; $T_{gaz} = 900,00$ K)
	Température (K)	444,37
WGS	Longueur du réacteur (m)	4,87
	Diamètre du réacteur (cm)	9,74
	Nombre de tubes	1

Le prétraitement optimal est constitué d'une étape de séchage thermique seule avec une humidité résultante de 39,14% à la solution. Lors de la gazéification, un débit optimal d'agent gazéifiant (O₂) égal à 4,32 kg/h et correspondant à un rapport d'équivalence de 0,42 est utilisé. Le syngaz produit est donc envoyé au réacteur catalytique de WGS qui est opéré à une température optimale de 444,37 K et possède un seul tube dont la longueur et le diamètre optimaux sont égaux à 4,87 m et 0,974 cm.

Le schéma et tableaux présentés par la suite résument le procédé de valorisation en termes de configuration et de courants matière.

Figure 51 Schéma complet du procédé de valorisation avec variables d'optimisation en rouge. Production de H₂. Microalgue.

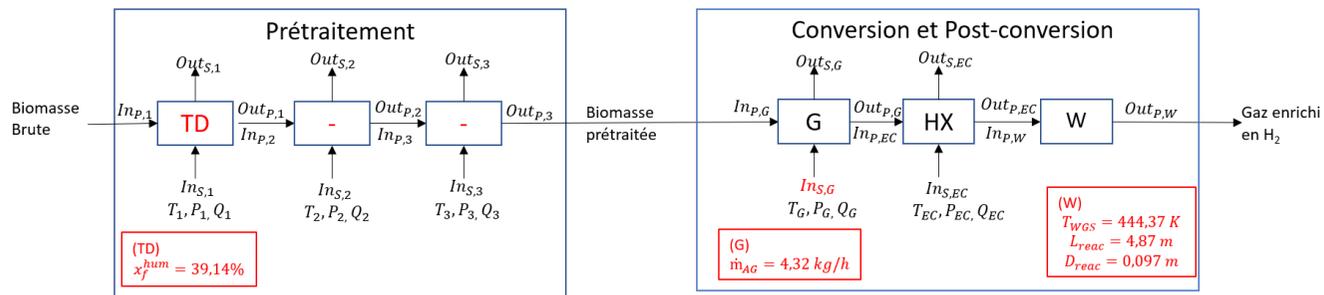


Tableau 138 Prétraitement. Production de H₂. Microalgue.

	$In_{P,1}/In_{P,G}$	$Out_{P,1}/In_{P,G}$
Débit (kg/h)	64,80	10,65
PCI (MJ/kg) ^{bh}	1,84	11,22
Hum. ^{bh}	90,00%	39,14%
Cen. ^{bh}	0,90%	5,49%
Org. ^{bh}	9,10%	55,37%
Carb. ^{bssc}	56,92%	56,92%
Lipi. ^{bssc}	14,84%	14,84%
Prot. ^{bssc}	22,50%	22,50%
Iner. ^{bssc}	5,75%	5,75%
C ^{bssc}	53,01%	53,01%
H ^{bssc}	8,67%	8,67%
O ^{bssc}	35,05%	35,05%
N ^{bssc}	3,26%	3,26%
S ^{bssc}	0,01%	0,01%

bh- composition en base humide

bssc- composition en base sèche sans cendres.

Tableau 139 Conversion et post-conversion. Production de H₂. Microalgue.

	$In_{S,G}$	$Out_{P,G}/In_{P,EC}$	$Out_{P,EC}/In_{P,W}$	$Out_{P,W}$
Base massique				
Débit (kg/h)	4,32	14,38	14,38	14,38
N ₂	0,00%	1,34%	1,34%	1,34%
H ₂	0,00%	3,50%	3,50%	4,71%
CO	0,00%	17,20%	17,20%	0,33%
CO ₂	0,00%	49,81%	49,81%	76,32%
H ₂ O	0,00%	27,11%	27,11%	16,27%
CH ₄	0,00%	1,04%	1,04%	1,04%
H ₂ S	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
O ₂	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Base molaire				
Débit (kmol/h)	0,135	0,736	0,736	0,736
N ₂	0,00%	0,93%	0,93%	0,93%
H ₂	0,00%	34,23%	34,23%	46,00%
CO	0,00%	12,00%	12,00%	0,23%
CO ₂	0,00%	22,12%	22,12%	33,90%
H ₂ O	0,00%	29,44%	29,44%	17,67%
CH ₄	0,00%	1,27%	1,27%	1,27%
H ₂ S	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
O ₂	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Pression (bar)	1,00	1,00	1,00	1,00
Température (K)	298,00	900,00	444,37	444,37

Le gaz issu de la gazéification contient déjà plus d'un tiers de sa composition en H₂ (34,23%mol).

Dans le réacteur de WGS, 98,08% du CO est converti dans la réaction. Le gaz produit dans cette étape est composé principalement de H₂, CO₂ et H₂O, alors la purification de l'hydrogène peut être réalisée par le refroidissement du courant de gaz pour condenser la vapeur et par une étape de séparation de CO₂ (ex : adsorption par inversion de pression).

Les consommations énergétiques des différents opérations unitaires dans le procédé de valorisation pour la production de H₂ à travers des microalgues sont présentées ci-dessous :

Tableau 140 Consommation énergétiques/Puissances thermiques et entrées secondaires des opérations unitaires de la chaîne de valorisation. Production de H₂. Microalgue.

	Q_{OU} (kW)	Entrée secondaire (In_s)	\dot{m}_{In_s} (kg/h)
PT – TD	42,89	-	-
Gazéification	0	O ₂	4,32
Echangeur	-2,29	-	-
Méthanation	-0,97	-	-
Total	39,62		

Lors du prétraitement, le séchage thermique est responsable d'une dépense énergétique de 42,89 kW tandis que des puissances thermiques impliquées dans l'échangeur et dans la méthanation sont de -2,29 kW et de - 0,97 kW.

Au total, le procédé de conversion de microalgues produit 10,97 kg/h de CO₂, mais une consommation de 13,24 kg/h est nécessaire pour la culture.

Tableau 141 Synthèse des variables clés du procédé de valorisation. Production d'H₂. Microalgues.

Variable	Valeur
Production maximale de CH ₄ (kg/h)	0,68
Production spécifique de CH ₄ (kg/kg BM ^{bssc})	0,11
Puissance thermique consommée (kW)	39,62
Puissance thermique consommée (MJ/kg H ₂)	210,72
Puissance énergétique produite (kW)	24,84
Puissance énergétique produite (MJ/kg H ₂)	132,08
Taux de retour énergétique	0,63
Bilan CO ₂ (kg/h)	-2,09
Indice carbone (kg de CO ₂ produit /kg de CH ₄)	-3,09

De manière générale, la production d'hydrogène à partir de microalgues par conversion du gaz-à-l'eau démontre un potentiel de production spécifique de 0,11 kg de H₂/kg matière organique. Ceci montre le potentiel de production de cette filière.

La dépense énergétique lors du prétraitement génère une valeur de taux de retour énergétique inférieure à 1. La consommation par kg de H₂ produit s'élève à 58,53 kWh, cette valeur est comparable par exemple avec le cas de l'électrolyse où la consommation moyenne par kg de H₂ est de 55 kWh.

Finalement en ce qui concerne CO₂, le procédé de valorisation présente des valeurs négatives puisque que la production de CO₂ ne dépasse pas le débit nécessaire pour cultiver les microalgues.

4.2.5 Analyse comparée

Les études de cas menées dans ce chapitre permettent d'identifier les meilleures voies de valorisation liées aux produits finaux attendus. En considérant tous les scénarios investigués, les résultats illustrés dans le tableau suivant indiquent les procédés ayant un taux de retour énergétique supérieur à 1.

Tableau 142 Etudes de cas présentant un taux de retour énergétique supérieur à 1.

Voie de valorisation/type d'algue	Microalgues	Macroalgues	Microalgues et macroalgues
Production de CH ₄			
Méthanation catalytique	NON	NON	NR
Digestion anaérobie	OUI	NR	NR
Production de Syngaz			
Gazéification	NON	NON	NR
Digestion + Reformage à sec	NR	NR	OUI
Production de chaleur	OUI	NON	NR
Production d'H ₂	NON	NR	NR

NR – Non réalisée

Finalement, parmi les études de cas menées, les procédés qui présentent un taux de retour énergétique supérieur à 1 sont : la production de CH₄ par voie de digestion anaérobie (microalgues) ; la production de Syngaz par digestion et reformage à sec (Microalgues et macroalgues) ; la production de chaleur par combustion directe (microalgues). Il est à noter que toutes les voies de valorisation n'ont pas été investiguées pour tous les types de biomasse algale.

5 Conclusion et perspectives

Au cours de ces travaux de thèse, une méthodologie a été développée et mise en place. Elle s'appuie sur la construction d'un outil d'optimisation permettant de concevoir des voies de valorisation thermo-chimique de biomasse algale, par agencement de briques technologiques. Cette organisation des opérations unitaires permet de maximiser un critère (rentabilité économique, efficacité énergétique, ou d'en minimiser un autre (bilan carbone) tout en respectant les contraintes associées à l'utilisation de ces briques. Cet outil englobe toutes les étapes de la chaîne de valorisation, depuis les opérations de pré-traitement, jusqu'à la post conversion vers un vecteur énergétique de choix. Il est ainsi possible de définir des configurations dédiées à la production de chaleur (et donc potentiellement, d'électricité) à celle de syngaz, de méthane et d'hydrogène, à partir de biomasse algale et au regard d'une méthode s'appuyant sur le formalisme de l'optimisation mathématique.

Afin de représenter les différentes opérations unitaires considérées, des modèles mathématiques ont été développés en s'appuyant sur les données de la littérature (rendements massiques, rendements énergétiques, cinétiques de réactions), sur des études expérimentales propres et sur des jeux d'hypothèses précis pour chaque brique technologique.

Initialement, une modélisation commune et simplifiée a été établie pour les opérations unitaires de prétraitement dans le but de calculer les courants de matière et consommations énergétiques impliquées. L'écriture de ces modèles est passée par la définition de paramètres communs à toutes les briques technologiques. La valeur de ces paramètres a tout d'abord été fixée (ou déduite) à partir des données issues de la littérature. Des études expérimentales ont ensuite été mises en œuvre pour déterminer ces paramètres dans le cas des lavages à l'eau et à l'acide et de la torréfaction et pour le substrat d'intérêt (*Chlorella Vulgaris*). Pour la torréfaction sèche, l'effet de la température et du temps de torréfaction sont intégrés dans un modèle cinétique dont les paramètres ont été ajustés expérimentalement.

L'étape de combustion/gazéification a été modélisée par un modèle d'équilibre thermodynamique où la composition du gaz produit est calculée par minimisation de l'énergie libre du système, en prédéterminant les composés potentiellement attendus. Le modèle final a été résolu en utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange

pour minimiser l'énergie libre. Cette approche a été validée avec des données d'équilibre (compositions et températures) reportées dans la littérature.

La digestion anaérobie, communément appelée méthanisation, est une opération unitaire également intégrée comme brique technologique potentielle de la chaîne de traitement. Sa modélisation mathématique repose sur une celle d'un réacteur parfaitement agité sur lequel le schéma réactionnel ADM1 simplifié et ses cinétiques réactionnelles sont appliquées.

Pour les technologies de post-conversion (conversion de syngaz ou de biogaz), un modèle de réacteur catalytique à lit fixe a été déployé. Il s'appuie sur une approche de type réacteur piston pseudo homogène où les schémas réactionnels employés traduisent la vocation du réacteur (méthanation, reformage à sec...)

Parallèlement à l'élaboration de ces modèles mathématiques, une analyse économique a également été réalisée afin d'estimer les coûts d'investissement et de fonctionnement de toutes les opérations unitaires. Pour cela, la méthode de l'IFP a été utilisée pour les briques technologiques dont les corrélations de CAPEX et d'OPEX n'était pas disponible dans la littérature. L'application de cette méthode est basée sur une pré-catégorisation des équipements, des matériaux et des conditions opératoires. La méthode a été évaluée pour chaque opération unitaire en proposant des coûts associés à l'utilisation de chaque brique technologique.

L'agencement des opérations unitaires s'est effectué, jusqu'ici spécifiquement pour les phases de conversion et de post conversion mais, pour le prétraitement, une superstructure générale a été déployée afin de déterminer mathématiquement la configuration des opérations unitaires conduisant à la meilleure biomasse algale prétraitée (humidité, pouvoir calorifique, teneur en cendres...). La méthodologie a été validée sur trois configurations impliquant des teneurs initiales en eau différentes et un objectif de teneur en cendres maximal. Cette validation repose sur l'analyse systématique de toutes les configurations possibles pour avérer que la meilleure d'entre-elles correspond bien à celle proposée par l'approche par optimisation.

L'outil développé a concrètement été évalué pour dans le cadre d'études de cas, se différenciant au regard de la biomasse utilisée et/ou de l'objectif finalement recherché. Une espèce de microalgue et une de macroalgue ont principalement été utilisées en tant que matière entrante pour ces études. Elles peuvent néanmoins être remplacées par d'autres substrats, puisque leur codification dans l'outil développé

repose sur leur analyse proche et ultime. Un calcul reposant sur l'utilisation de déchets de bois a ainsi été mis en œuvre.

Les modèles préliminaires pour l'analyse économique ont montré que l'obstacle principal en termes de rentabilité de la conversion d'algues en énergie est lié à la petitesse des débits potentiellement mobilisables pour ce type de biomasse à l'heure actuelle.

L'outil développé peut d'ores et déjà être utilisé pour la réalisation d'études de faisabilité de la filière biomasse. Il n'intègre, pour le moment, que quelques-unes des briques technologiques disponibles, mais il pourrait facilement en intégrer d'autres pour lui conférer une représentabilité plus importante.

Afin d'aller plus loin sur ce sujet, l'étape de culture doit être modélisée et incorporée dans le périmètre d'investigation. Cela permettrait de bien prendre en compte le recyclage de CO₂ dans le procédé et même d'identifier quels paramètres opératoires peuvent être utilisés comme variable d'optimisation compte tenu de leurs impacts sur la composition ou productivité de microalgues.

Pour conclure, la méthodologie développée au cours de cette thèse et l'outil qui en découle ont été principalement appliqués à des microalgues cultivées. Il n'en demeure pas moins qu'il peut également être utilisé, pour d'autres types de biomasses : lignocellulosique, boues d'épuration, déchets et autres.

In fine elle devra être éprouvée en conditions de laboratoire puis industrielles complètes (intégrant l'ensemble des étapes et technologies associées), et ainsi permettra de choisir la chaîne de valorisation adéquate en fonction des besoins.

Références bibliographiques

- Adnan, M. A., Susanto, H., Binous, H., Muraza, O., & Hossain, M. M. (2017). Feed compositions and gasification potential of several biomasses including a microalgae : A thermodynamic modeling approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(27), 17009-17019. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.187>
- Aramouni, N. A. K., Touma, J. G., Tarboush, B. A., Zeaiter, J., & Ahmad, M. N. (2018). Catalyst design for dry reforming of methane : Analysis review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 2570-2585. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.076>
- ARCANE Industries SA. (2023). <https://www.arcane-direct.com/fr/114-acide-chlorhydrique-30-32-cas-n-7647-01-0.html>
- Avila-Lopez, M., Robles-Rodriguez, C., Tiruta-Barna, L., & Ahmadi, A. (2022). Toward thermal autarky for large-scale biogas plants : Dynamic energy modeling for energy efficiency in anaerobic digesters with enhanced multimembrane gasholders. *Fuel*, 126978. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126978>
- Bach, Q. V., Chen, W. H., Lin, S. C., Sheen, H. K., & Chang, J. S. (2017). Wet torrefaction of microalga *Chlorella vulgaris* ESP-31 with microwave-assisted heating. *Energy Conversion and Management*, 141, 163-170. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.035>
- Bach, Q. V., & Skreiberg, O. (2016a). Upgrading biomass fuels via wet torrefaction : A review and comparison with dry torrefaction. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 665-677. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.014>
- Bach, Q. V., & Skreiberg, O. (2016b). Upgrading biomass fuels via wet torrefaction : A review and comparison with dry torrefaction. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 665-677. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.014>
- Bach, Q. V., Tran, K. Q., Skreiberg, O., Khalil, R. A., & Phan, A. N. (2014). Effects of wet torrefaction on reactivity and kinetics of wood under air combustion conditions. *Fuel*, 137, 375-383. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.011>

- Bach, Q.-V., Tran, K.-Q., Khalil, R. A., Skreiberg, Ø., & Seisenbaeva, G. (2013). Comparative Assessment of Wet Torrefaction. *Energy & Fuels*, 27(11), 6743-6753. <https://doi.org/10.1021/ef401295w>
- Bach, Q.-V., Tran, K.-Q., & Skreiberg, Ø. (2015). Accelerating wet torrefaction rate and ash removal by carbon dioxide addition. *Fuel Processing Technology*, 140, 297-303. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.09.013>
- Balaji, R. K., Rajan, K. P., & Ragula, U. B. R. (2020). Modeling & optimization of renewable hydrogen production from biomass via anaerobic digestion & dry reformation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(36), 18226-18240. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.209>
- Barros, A. I., Gonçalves, A. L., Simões, M., & Pires, J. C. M. (2015). Harvesting techniques applied to microalgae: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 1489-1500. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.09.037>
- Basu, P. (2010). *Biomass gasification and pyrolysis: Practical design and theory*. Academic Press.
- Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S. V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., Sanders, W. T. M., Siegrist, H., & Vavilin, V. A. (2002). The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). *Water Science and Technology*, 45(10), 65-73. <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0292>
- Benavente, V., Calabuig, E., & Fullana, A. (2015). Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 89-98. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.11.004>
- Biegler, L. T., Grossmann, I. E., & Westerberg, A. W. (1997). *Systematic methods for chemical process design*. <https://www.osti.gov/biblio/293030>
- Biomasse énergie*. (2020). Ministères Écologie Énergie Territoires. <https://www.ecologie.gouv.fr/biomasse-energie>
- Bretagne : Les algues vertes prolifèrent et l'Etat laisse faire. (2023, février 6). *Greenpeace France*. <https://www.greenpeace.fr/bretagne-les-algues-vertes-prolifere-et-letat-laisse-faire/>

- Bruhn, A., Dahl, J., Nielsen, H. B., Nikolaisen, L., Rasmussen, M. B., Markager, S., Olesen, B., Arias, C., & Jensen, P. D. (2011). Bioenergy potential of *Ulva lactuca*: Biomass yield, methane production and combustion. *Bioresource Technology*, *102*(3), 2595-2604. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.010>
- Cabezas, A., de Araujo, J. C., Callejas, C., Galès, A., Hamelin, J., Marone, A., Sousa, D. Z., Trably, E., & Etchebehere, C. (2015). How to use molecular biology tools for the study of the anaerobic digestion process? *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, *14*(4), 555-593. <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9380-8>
- Caillat, S., Perdrix, E., Tabet, K., & Taupin, B. (2010). Cocombustion de charbon et de biomasse—Cas des chaudières industrielles. *Thermique pour l'industrie*. <https://doi.org/10.51257/a-v1-be8752>
- Casajus, C. (2010). *Torréfaction de biomasses ligno-cellulosiques* [These de doctorat, Pau]. <https://www.theses.fr/2010PAUU3032>
- CEVA. (2018). *Hitogramme—Ramassage des algues vertes 1997-2018*. CEVA. <https://www.ceva-algues.com/document/ramassage-des-algues-vertes/>
- Chauvel, A. (Éd.). (2003). *Manual of process economic evaluation* (New, rev.expanded ed). Editions Technip.
- Chen, C., Huang, Y., Qin, S., Huang, D., Bu, X., & Huang, H. (2020). Slagging tendency estimation of aquatic microalgae and comparison with terrestrial biomass and waste. *Energy*, *194*, 116889. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116889>
- Chen, D., Gao, A., Cen, K., Zhang, J., Cao, X., & Ma, Z. (2018). Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. *Energy Conversion and Management*, *169*, 228-237. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.063>
- Chen, D., Wang, Y., Liu, Y., Cen, K., Cao, X., Ma, Z., & Li, Y. (2019). Comparative study on the pyrolysis behaviors of rice straw under different washing pretreatments of water, acid solution, and aqueous phase bio-oil by using TG-FTIR and Py-GC/MS. *Fuel*, *252*(April), 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.086>

- Chen, W. H., Huang, M. Y., Chang, J. S., & Chen, C. Y. (2015). Torrefaction operation and optimization of microalga residue for energy densification and utilization. *Applied Energy*, *154*, 622-630. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.05.068>
- Chen, W. H., Huang, M. Y., Chang, J. S., Chen, C. Y., & Lee, W. J. (2015). An energy analysis of torrefaction for upgrading microalga residue as a solid fuel. *Bioresource Technology*, *185*, 285-293. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.095>
- Chen, W.-H., & Chen, C.-Y. (2020). Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture : A review. *Applied Energy*, *258*, 114078. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114078>
- Choi, Y., & Stenger, H. G. (2003). Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen. *Journal of Power Sources*, *124*(2), 432-439. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00614-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00614-1)
- Chowdhury, T. H. (2021). Technical-economical analysis of anaerobic digestion process to produce clean energy. *Energy Reports*, *7*, 247-253. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.12.024>
- Cordier, J.-L., Butsch, B. M., Birou, B., & von Stockar, U. (1987). The relationship between elemental composition and heat of combustion of microbial biomass. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *25*(4), 305-312. <https://doi.org/10.1007/BF00252538>
- Cruz, P. L., Navas-Anguita, Z., Iribarren, D., & Dufour, J. (2018). Exergy analysis of hydrogen production via biogas dry reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, *43*(26), 11688-11695. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.025>
- de Rosbo, G. K., & Bernard, O. (2014). *Évaluation du gisement potentiel de ressources algales pour l'énergie et la chimie en France à horizon 2030*. 112.
- Deng, L., Zhang, T., & Che, D. (2013). Effect of water washing on fuel properties, pyrolysis and combustion characteristics, and ash fusibility of biomass. *Fuel Processing Technology*, *106*, 712-720. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.10.006>

- Deydier, A. (2012). *Modélisation d'un réacteur de gazéification à lit fixe*.
<https://www.theses.fr/2012PAUU3012>
- Deydier, A., Marias, F., Bernada, P., Couture, F., & Michon, U. (2011). Equilibrium model for a travelling bed gasifier. *Biomass and Bioenergy*, 35(1), 133-145.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.022>
- Di Blasi, C., & Lanzetta, M. (1997). Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40-41, 287-303.
[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00028-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00028-4)
- Doassans-Carrère, N., Muller, S., & Mitzkat, M. (2014). REVE — a new industrial technology for biomass torrefaction: Pilot studies. *Fuel Processing Technology*, 126, 155-162.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.04.026>
- Don W. Green, & Robert H. Perry. (2008). *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition* (8th ed. /). McGraw-Hill Education.
<https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071422949>
- Er-Rbib H., & Bouallou C. (2013). Modeling and simulation of methanation catalytic reactor for renewable electricity storage. *Chemical Engineering Transactions*, 35, 541-546.
<https://doi.org/10.3303/CET1335090>
- Escudie, R., & Cresson, R. (2017). Méthanisation de la biomasse. In *Techniques de l'ingénieur Chimie verte: Vol. base documentaire: TIP142WEB*. (Numéro ref. article: bio5100). Editions T.I. <https://doi.org/10.51257/a-v2-bio5100>
- Fremaux, S., Beheshti, S. M., Ghassemi, H., & Shahsavan-Markadeh, R. (2015). An experimental study on hydrogen-rich gas production via steam gasification of biomass in a research-scale fluidized bed. *Energy Conversion and Management*, 91, 427-432.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.12.048>
- Gai, C., Liu, Z., Han, G., Peng, N., & Fan, A. (2015). Combustion behavior and kinetics of low-lipid microalgae via thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 181, 148-154.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.045>

- Galanopoulos, C., Kenkel, P., & Zondervan, E. (2019). Superstructure optimization of an integrated algae biorefinery. *Computers & Chemical Engineering*, *130*, 106530. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2019.106530>
- Gambarotta, A., Morini, M., & Zubani, A. (2018). A non-stoichiometric equilibrium model for the simulation of the biomass gasification process. *Applied Energy*, *227*(July 2017), 119-127. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.07.135>
- Ganesh Saratale, R., Kumar, G., Banu, R., Xia, A., Periyasamy, S., & Dattatraya Saratale, G. (2018). A critical review on anaerobic digestion of microalgae and macroalgae and co-digestion of biomass for enhanced methane generation. *Bioresource Technology*, *262*, 319-332. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.030>
- Gao, W., Zhou, T., Gao, Y., & Wang, Q. (2019). Enhanced water gas shift processes for carbon dioxide capture and hydrogen production. *Applied Energy*, *254*, 113700. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113700>
- Gebreegziabher, T., Oyedun, A. O., Luk, H. T., Lam, T. Y. G., Zhang, Y., & Hui, C. W. (2014). Design and optimization of biomass power plant. *Chemical Engineering Research and Design*, *92*(8), 1412-1427. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.04.013>
- Gebreslassie, B. H., Waymire, R., & You, F. (2013). Sustainable design and synthesis of algae-based biorefinery for simultaneous hydrocarbon biofuel production and carbon sequestration. *AIChE Journal*, *59*(5), 1599-1621. <https://doi.org/10.1002/aic.14075>
- Giuliano, A., Freda, C., & Catizzone, E. (2020). Techno-Economic Assessment of Bio-Syngas Production for Methanol Synthesis : A Focus on the Water-Gas Shift and Carbon Capture Sections. *Bioengineering*, *7*(3), 70. <https://doi.org/10.3390/bioengineering7030070>
- He, C., Tang, C., Li, C., Yuan, J., Tran, K. Q., Bach, Q. V., Qiu, R., & Yang, Y. (2018). Wet torrefaction of biomass for high quality solid fuel production : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *91*(May 2017), 259-271. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.097>
- Hosseinzand, H., Sokhansanj, S., & Lim, C. J. (2018). Studying the drying mechanism of microalgae *Chlorella vulgaris* and the optimum drying temperature to preserve quality

- characteristics. *Drying Technology*, 36(9), 1049-1060.
<https://doi.org/10.1080/07373937.2017.1369986>
- Hreiz, R., Adouani, N., Jannot, Y., & Pons, M.-N. (2017). Modeling and simulation of heat transfer phenomena in a semi-buried anaerobic digester. *Chemical Engineering Research and Design*, 119, 101-116. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.01.007>
- Hupa, M., Karlström, O., & Vainio, E. (2017). Biomass combustion technology development – It is all about chemical details. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(1), 113-134.
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.152>
- Insee. (2022). *Taux de change de l'euro par rapport aux principales devises | Insee*.
<https://www.insee.fr/fr/statistiques/2381462#tableau-figure1>
- Insee Focus*—283. (2023). <https://www.insee.fr/fr/statistiques/6685426>
- Insee Focus*—290. (2023). <https://www.insee.fr/fr/statistiques/6794043#tableau-figure5>
- Jang, W.-J., Shim, J.-O., Kim, H.-M., Yoo, S.-Y., & Roh, H.-S. (2019). A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties. *Catalysis Today*, 324, 15-26.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.032>
- Kobayashi, M. (2021). Chapter 1—Introduction. In M. Kobayashi (Éd.), *Dry Syngas Purification Processes for Coal Gasification Systems* (p. 1-49). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818866-8.00001-X>
- Koçer, A. T., & Özçimen, D. (2021). Determination of combustion characteristics and kinetic parameters of *Ulva lactuca* and its biochar. *Biomass Conversion and Biorefinery*.
<https://doi.org/10.1007/s13399-020-01245-4>
- Kopyscinski, J. (2010). *Production of synthetic natural gas in a fluidized bed reactor : Understanding the hydrodynamic, mass transfer, and kinetic effects* (p. 233 S.) [ETH Zurich; Application/pdf]. <https://doi.org/10.3929/ETHZ-A-006031831>
- Kosowska-Golachowska, M., Musiał, T., Urbaniak, D., & Otwinowski, H. (2017). Analysis of microalgae pellets combustion in a circulating fluidized-bed. *E3S Web of Conferences*, 14, 02035. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20171402035>

- Koufopoulos, C. A., Lucchesi, A., & Maschio, G. (1989). Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 67(1), 75-84.
<https://doi.org/10.1002/cjce.5450670111>
- Kruse, A., Bernolle, P., Dahmen, N., Dinjus, E., & Maniam, P. (2010). Hydrothermal gasification of biomass : Consecutive reactions to long-living intermediates. *Energy Environ. Sci.*, 3(1), 136-143. <https://doi.org/10.1039/B915034J>
- Kythreotou, N., Florides, G., & Tassou, S. A. (2014). A review of simple to scientific models for anaerobic digestion. *Renewable Energy*, 71, 701-714.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.05.055>
- Lardon, L., Hélias, A., Sialve, B., Steyer, J. P., & Bernard, O. (2009). Life-cycle assessment of biodiesel production from microalgae. *Environmental Science and Technology*, 43(17), 6475-6481.
<https://doi.org/10.1021/es900705j>
- Lenntech. (2023). *Filter presses for sludge treatment*.
<https://www.lenntech.com/library/sludge/presses/filter-press.htm>
- Li, X. T., Grace, J. R., Lim, C. J., Watkinson, A. P., Chen, H. P., & Kim, J. R. (2004). Biomass gasification in a circulating fluidized bed. *Biomass and Bioenergy*, 26(2), 171-193.
[https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(03\)00084-9](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(03)00084-9)
- Liaw, S. B., & Wu, H. (2013). Leaching Characteristics of Organic and Inorganic Matter from Biomass by Water : Differences between Batch and Semi-continuous Operations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(11), 4280-4289.
<https://doi.org/10.1021/ie3031168>
- Lokmit, C., Nakason, K., Kuboon, S., Jiratanachotikul, A., & Panyapinyopol, B. (2023). A comparison of char fuel properties derived from dry and wet torrefaction of oil palm leaf and its techno-economic feasibility. *Materials Science for Energy Technologies*, 6, 192-204.
<https://doi.org/10.1016/j.mset.2022.12.010>
- López-González, D., Fernandez-Lopez, M., Valverde, J. L., & Sanchez-Silva, L. (2014). Kinetic analysis and thermal characterization of the microalgae combustion process by thermal

- analysis coupled to mass spectrometry. *Applied Energy*, 114, 227-237.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.09.055>
- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1) : Overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83(1), 37-46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)
- Mendes, D., Mendes, A., Madeira, L. M., Iulianelli, A., Sousa, J. M., & Basile, A. (2010). The water-gas shift reaction : From conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors—a review. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 5(1), 111-137.
<https://doi.org/10.1002/apj.364>
- Milano, J., Ong, H. C., Masjuki, H. H., Chong, W. T., Lam, M. K., Loh, P. K., & Vellayan, V. (2016). Microalgae biofuels as an alternative to fossil fuel for power generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 180-197. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.150>
- Ministère de la transition écologique et de la cohésion des territoires. (2022). *Prix du gaz et de l'électricité au premier semestre 2022*. Données et études statistiques pour le changement climatique, l'énergie, l'environnement, le logement, et les transports.
<https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/prix-du-gaz-et-de-lelectricite-au-premier-semester-2022>
- Miranda, T., Montero, I., Sepúlveda, F. J., Arranz, J. I., Rojas, C. V., & Nogales, S. (2015). *A Review of Pellets from Different Sources*. 15.
- Mishra, K., Singh Siwal, S., Kumar Saini, A., & Thakur, V. K. (2023). Recent update on gasification and pyrolysis processes of lignocellulosic and algal biomass for hydrogen production. *Fuel*, 332, 126169. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126169>
- Molina Grima, E., Belarbi, E.-H., Acién Fernández, F. G., Robles Medina, A., & Chisti, Y. (2003). Recovery of microalgal biomass and metabolites : Process options and economics. *Biotechnology Advances*, 20(7-8), 491-515. [https://doi.org/10.1016/S0734-9750\(02\)00050-2](https://doi.org/10.1016/S0734-9750(02)00050-2)

- Molino, A., Chianese, S., & Musmarra, D. (2016). Biomass gasification technology : The state of the art overview. *Journal of Energy Chemistry*, 25(1), 10-25.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.11.005>
- Ohliger, A., Förster, M., & Kneer, R. (2013). Torrefaction of beechwood : A parametric study including heat of reaction and grindability. *Fuel*, 104, 607-613.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.112>
- Oyama, S. T., Hacıoğlu, P., Gu, Y., & Lee, D. (2012). Dry reforming of methane has no future for hydrogen production : Comparison with steam reforming at high pressure in standard and membrane reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(13), 10444-10450.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.149>
- Park, M.-J., Kim, H.-M., Lee, Y.-H., Jeon, K.-W., & Jeong, D.-W. (2022). Optimization of a renewable hydrogen production system from food waste : A combination of anaerobic digestion and biogas reforming. *Waste Management*, 144, 272-284.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.03.028>
- Parlikkad, N. R., Chambrey, S., Fongarland, P., Fatah, N., Khodakov, A., Capela, S., & Guerrini, O. (2013). Modeling of fixed bed methanation reactor for syngas production : Operating window and performance characteristics. *Fuel*, 107, 254-260.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.024>
- Ptasinski, K. J., Prins, M. J., & Pierik, A. (2007). Exergetic evaluation of biomass gasification. *Energy*, 32(4), 568-574. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.06.024>
- Raheem, A. (2015). Thermochemical conversion of microalgal biomass for biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10.
- Raheem, A., Abbasi, S. A., Mangi, F. H., Ahmed, S., He, Q., Ding, L., Memon, A. A., Zhao, M., & Yu, G. (2021). Gasification of algal residue for synthesis gas production. *Algal Research*, 58, 102411. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2021.102411>

- Raheem, A., W. A. K. G., W. A., Taufiq Yap, Y. H., Danquah, M. K., & Harun, R. (2015). Optimization of the microalgae *Chlorella vulgaris* for syngas production using central composite design. *RSC Advances*, 5(88), 71805-71815. <https://doi.org/10.1039/C5RA10503J>
- Richardson, J. T., & Paripatyadar, S. A. (1990). Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium. *Applied Catalysis*, 61(1), 293-309. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82152-1](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82152-1)
- Rizwan, M., Lee, J. H., & Gani, R. (2015). Optimal design of microalgae-based biorefinery: Economics, opportunities and challenges. *Applied Energy*, 150, 69-79. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.018>
- Rönsch, S., Schneider, J., Schlüter, M., Götz, M., Lefebvre, J., Prabhakaran, P., & Bajohr, S. (2016). Review on methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel*, 166, 276-296. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>
- Ross, A. B., Anastasakis, K., Kubacki, M., & Jones, J. M. (2009). Investigation of the pyrolysis behaviour of brown algae before and after pre-treatment using PY-GC/MS and TGA. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1-2), 3-10. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.004>
- Sami, M., Annamalai, K., & Wooldridge, M. (2001). Co-firing of coal and biomass fuel blends. *Progress in Energy and Combustion Science*, 27(2), 171-214. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(00\)00020-4](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00020-4)
- Sayre, R. (2010). Microalgae: The Potential for Carbon Capture. *BioScience*, 60(9), 722-727. <https://doi.org/10.1525/bio.2010.60.9.9>
- Sharma, A. Kr. (2008). Equilibrium and kinetic modeling of char reduction reactions in a downdraft biomass gasifier: A comparison. *Solar Energy*, 82(10), 918-928. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2008.03.004>
- Sheng, C., & Azevedo, J. L. T. (2005). Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass and Bioenergy*, 28(5), 499-507. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.11.008>

- Singhal, A., Konttinen, J., & Joronen, T. (2021a). Effect of different washing parameters on the fuel properties and elemental composition of wheat straw in water-washing pre-treatment. Part 1: Effect of washing duration and biomass size. *Fuel*, 292, 120206. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120206>
- Singhal, A., Konttinen, J., & Joronen, T. (2021b). Effect of different washing parameters on the fuel properties and elemental composition of wheat straw in water-washing pre-treatment. Part 1: Effect of washing duration and biomass size. *Fuel*, 292, 120206. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120206>
- Singhal, A., Konttinen, J., & Joronen, T. (2021c). Effect of different washing parameters on the fuel properties and elemental composition of wheat straw in water-washing pre-treatment. Part 2: Effect of washing temperature and solid-to-liquid ratio. *Fuel*, 292, 120209. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120209>
- Slade, R., & Bauen, A. (2013). Micro-algae cultivation for biofuels: Cost, energy balance, environmental impacts and future prospects. *Biomass and Bioenergy*, 53(0), 29-38. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.019>
- Société Eau de la Métropole Européenne de Lille-Iléo. (2023). <https://www.mel-ileo.fr/>
- Souza-Santos, M. L. de. (2004). *Solid fuels combustion and gasification : Modeling, simulation, and equipment operation*. Marcel Dekker. <http://www.crcnetbase.com/isbn/9780824709716>
- Suganya, T., Varman, M., Masjuki, H. H., & Renganathan, S. (2016). Macroalgae and microalgae as a potential source for commercial applications along with biofuels production: A biorefinery approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 909-941. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.026>
- Swanson, R. M., Platon, A., Satrio, J. A., Brown, R. C., & Hsu, D. D. (2010). *Techno-Economic Analysis of Biofuels Production Based on Gasification* (NREL/TP-6A20-46587, 994017; p. NREL/TP-6A20-46587, 994017). <https://doi.org/10.2172/994017>
- Thomas C. Allison. (2013). *NIST-JANAF Thermochemical Tables—SRD 13 (1.0.2)*. National Institute of Standards and Technology. <https://doi.org/10.18434/T42S31>

- Tsilemou, K., & Panagiotakopoulos, D. (2006). Approximate cost functions for solid waste treatment facilities. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, 24(4), 310-322. <https://doi.org/10.1177/0734242X06066343>
- Uebbing, J., Rihko-Struckmann, L., Sager, S., & Sundmacher, K. (2020). CO₂ methanation process synthesis by superstructure optimization. *Journal of CO₂ Utilization*, 40, 101228. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101228>
- Um, B.-H., & Kim, Y.-S. (2009). Review : A chance for Korea to advance algal-biodiesel technology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(1), 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2008.08.002>
- Vassilev, S. V. (2016). *Composition, properties and challenges of algae biomass for biofuel application : An overview*. 33.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G., & Morgan, T. J. (2012). An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, 94, 1-33. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.030>
- Wang, J., Ma, X., Yu, Z., Peng, X., & Lin, Y. (2018). Studies on thermal decomposition behaviors of demineralized low-lipid microalgae by TG-FTIR. *Thermochimica Acta*, 660, 101-109. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.01.001>
- Wang, Y.-N., Xu, Y.-Y., Xiang, H.-W., Li, Y.-W., & Zhang, B.-J. (2001). Modeling of Catalyst Pellets for Fischer-Tropsch Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(20), 4324-4335. <https://doi.org/10.1021/ie010080v>
- Weinrich, S., & Nelles, M. (2021). Systematic simplification of the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) – Model development and stoichiometric analysis. *Bioresource Technology*, 333, 125124. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125124>
- Weschler, M. K., Barr, W. J., Harper, W. F., & Landis, A. E. (2014). Process energy comparison for the production and harvesting of algal biomass as a biofuel feedstock. *Bioresource Technology*, 153, 108-115. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.008>

- Wibawa, D., Nasution, M., Noguchi, R., Ahamed, T., Demura, M., & Watanabe, M. (2018). Microalgae Oil Production : A Downstream Approach to Energy Requirements for the Minamisoma Pilot Plant. *Energies*, *11*(3), 521. <https://doi.org/10.3390/en11030521>
- Wu, K.-T., Tsai, C.-J., Chen, C.-S., & Chen, H.-W. (2012). The characteristics of torrefied microalgae. *Applied Energy*, *100*, 52-57. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.03.002>
- Wu, P., Zhang, X., Wang, J., Yang, J., Xuanwei peng, Feng, L., Zu, B., Xie, Y., & Li, M. (2021). Pyrolysis of aquatic fern and macroalgae biomass into bio-oil : Comparison and optimization of operational parameters using response surface methodology. *Journal of the Energy Institute*, *97*, 194-202. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.04.010>
- Xu, J., & Froment, G. F. (1989). Methane steam reforming, methanation and water-gas shift : I. Intrinsic kinetics. *AIChE Journal*, *35*(1), 88-96. <https://doi.org/10.1002/aic.690350109>
- Yu, J., & Smith, J. D. (2018). Validation and application of a kinetic model for biomass gasification simulation and optimization in updraft gasifiers. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, *125*, 214-226. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.02.003>
- Zhou, W., Min, M., Hu, B., Ma, X., Liu, Y., Wang, Q., Shi, J., Chen, P., & Ruan, R. (2013). Filamentous fungi assisted bio-flocculation : A novel alternative technique for harvesting heterotrophic and autotrophic microalgal cells. *Separation and Purification Technology*, *107*, 158-165. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.01.030>

Annexes

Enthalpies de formation (ΔH^0_{298})

Tableau 143 Enthalpies de formation à 298 K et 1 bar (Basu, 2010).

Espèce	Enthalpie de formation(kJ/mol)
CO (g)	-110,5
CO ₂ (g)	-393,5
H ₂ O (g)	-241,8
CH ₄ (g)	-74,8
H ₂ S (g)	-20,5
SO ₂ (g)	-296,8
NO ₂ (g)	33,2

Energie libre de Gibbs (ΔG^0_f)

$$\Delta G_f^0(T) = \Delta H_{298}^0 - a \cdot T \cdot \ln(T) - b \cdot T^2 - \frac{c}{2} \cdot T^3 - \frac{d}{3} \cdot T^4 + \frac{e}{2 \cdot T} + f + g \cdot T \text{ kJ/mol}$$

Tableau 144 Coefficients pour le calcul de l'énergie libre en fonction de la température (Basu, 2010).

Espèce	a	b	c	d	e	f	g
CO (g)	5,62x10 ⁻³	-1,19x10 ⁻⁵	6,38x10 ⁻⁹	-1,85x10 ⁻¹²	-4,89x10 ⁺²	8,68x10 ⁻¹	-6,13x10 ⁻²
CO ₂ (g)	-1,95x10 ⁻²	3,12x10 ⁻⁵	-2,45x10 ⁻⁸	6,95x10 ⁻¹²	-4,89x10 ²	5,27	-1,21x10 ⁻¹
H ₂ O (g)	-8,95x10 ⁻³	-3,672x10 ⁻⁶	5,21x10 ⁻⁹	-1,48x10 ⁻¹²	0,00	2,87	-1,72x10 ⁻²
CH ₄ (g)	-4,62x10 ⁻²	1,13x10 ⁻⁵	1,32x10 ⁻⁸	-6,65x10 ⁻¹²	-4,89x10 ²	1,411x10	-2,23x10 ⁻¹

Capacité thermique à pression constante (C_p)

$$C_p(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + \frac{d}{T^2} \text{ J/mol K}$$

Tableau 145 Coefficients pour le calcul de capacité thermique à pression constante. (Basu, 2010)

Espèce	a	b	c	d	Intervalle de température (K)
H ₂ (g)	27,71	3,40x10 ⁻³	0	0	273-2500
CO (g)	27,62	5,00x10 ⁻³	0	0	273-2500
CO ₂ (g)	43,28	1,14x10 ⁻²	0	-818363	273-1200
H ₂ O (g)	34,40	6,28x10 ⁻⁴	5,20x10 ⁻⁶	0	300-2500
CH ₄ (g)	22,35	4,80x10 ⁻²	0	0	273 – 1200
N ₂ (g)	27,21	4,20x10 ⁻³	0	0	300 – 5000
O ₂ (g)	34,62	1,08x10 ⁻³	0	-785712	300 – 5000
H ₂ S (g)	30,14	1,50x10 ⁻²	0	0	300-600 ^a

a – Intervalle étendu à 300-1700 (vérifié avec les données de C_p (Thomas C. Allison, 2013))

Viscosité dynamique (μ)

$$\mu(T) = \frac{a \cdot T^b}{1 + \frac{c}{T} + \frac{D}{T^2}} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Tableau 146 Coefficients pour le calcul de la viscosité dynamique (Kopyscinski, 2010).

Espèce	a	b	c	d
H ₂ (g)	1,80x10 ⁻⁷	0,6850	-0,59	140
CO (g)	1,113x10 ⁻⁶	0,5338	94,70	0
CO ₂ (g)	2,148x10 ⁻⁶	0,4600	290,00	0
CH ₄ (g)	5,255x10 ⁻⁷	0,5901	105,70	0
H ₂ O (g)	1,710x10 ⁻⁸	1,1146	0,00	0
N ₂ (g)	6,56x10 ⁻⁷	0,6081	54,71	0

Ecole doctorale :
Sciences Exactes et leurs Applications
Laboratoire :
LABORATOIRE DE THERMIQUE, ENERGÉTIQUE ET PROCÉDÉS
(LATEP)

CONTACT

Université de Pau et des Pays de l'Adour
Avenue de l'Université
BP 576
64012 Pau Cedex
Tél. : 05 59 40 70 00