

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE NANTES

ECOLE DOCTORALE N° 602
Sciences pour l'Ingénieur
Spécialité : Génie des procédés et Bioprocédés

Par

Antoine ROLLAND

Bio-bitumes obtenus par Liquéfaction Hydrothermale : Approche expérimentale et modélisation

Thèse présentée et soutenue à Carquefou, le 08/12/2020

Unité de recherche : Laboratoire GEPEA UMR CNRS 6144

Rapporteurs avant soutenance :

Radu BARNA Professeur, IMT Mines Albi-Carmaux
Dorothee LAURENTI Chargée de recherche HDR, CNRS, IRCELyon

Composition du Jury :

Président	Jean-Luc BAILLEUL	Professeur, Université de Nantes
Examineurs	Fabienne FARCAS Anne ROUBAUD Jean-Luc BAILLEUL	Directrice de recherche, Université Gustave Eiffel, Marne la vallée Ingénieure chercheuse, CEA, Grenoble Professeur, Université de Nantes
Dir. de thèse	Eric LEROY	Directeur de recherche, CNRS, GEPEA, Nantes/Saint Nazaire
Co-encadrants	Alain SARDA Gaël COLOMINES	Maître de conférences, Université de Nantes – IUT Nantes Maître de conférences, Université de Nantes – IUT Nantes

For the english version of this document, please
contact me at **antoinerolland.nantes@gmail.com**

Table des matières :

Introduction générale.....	8
Chapitre 1 : Contexte de l'étude et état de l'art	10
Introduction.....	12
I) Liants bitumineux pétroliers et alternatives bio-sourcées.....	12
I.1) Un produit du raffinage du pétrole.....	13
I.1.1) Procédé de raffinage	13
I.1.2) Procédés de modification du bitume	13
I.2) Composition chimique et structure colloïdale.....	15
I.3) Propriétés rhéologiques.....	18
I.3.1 Principe de la rhéométrie dynamique à déformation imposée.....	19
I.3.2 Signature rhéologique typique d'un bitume pétrolier	20
a) Diagramme de Black	20
b) Courbe maîtresse	22
I.3.3 Modification de la signature rhéologique par des additifs polymères	23
I.4) Risque de pénurie et alternatives aux bitumes pétroliers.....	25
I.4.1 Liants alternatifs à base de biomasse	26
I.4.2 Vers une alternative inspirée par la nature.....	32
II) Procédés de conversion hydrothermale et applications aux micro-algues	35
II.1) Le solvant eau	35
II.2) Conversion hydrothermale et analogie avec le processus géologique de formation du bitume.....	37
II.2.1) Les différents procédés de conversion hydrothermale	37
II.2.2) Produits obtenus par HTC et HTL.....	40
II.2.3) Notion de facteur de sévérité	44
II.2.4) Autres paramètres du procédé.....	47
a) Ratio biomasse/eau et taux de chargement	47
b) Enthalpie de réaction	47

Table des matières

c) Taille des réacteurs et mise à l'échelle	49
III) La Spiruline comme micro-algue modèle	50
III.1) Généralités et caractérisation.....	50
III.2) Algoraffinerie en voie humide et conversion hydrothermale	52
III.3) Composition des résidus de production utilisables en conversion hydrothermale.	54
Conclusions	56
Références	58
Chapitre 2 : Méthodologie et développement expérimentaux	64
Introduction.....	65
I) Matières premières	65
I.1) Biomasse microalgale	65
I.1.1) Origine et composition	65
I.1.2) Analyse élémentaire et contenu énergétique théorique	67
I.2) Bitumes Pétroliers	68
I.3) Solvants et réactifs.....	69
II) Dispositifs et protocoles expérimentaux de conversion hydrothermale.....	69
II.1) Protocole de chargement et cycles de température.....	70
II.2) Instrumentation du réacteur	71
II.3) Systèmes de chauffage, de refroidissement et régulation thermique.....	73
II.3.1) Systèmes fournis par le constructeur	73
II.3.2) Systèmes mis au point au laboratoire	76
a) Dispositif combinant collier chauffant et isolation thermique du réacteur	76
b) Système de chauffage par induction.....	78
c) Système de trempe par jet air/eau	79
II.4) Essais de conversion hydrothermale en calorimètre DSC.....	81
III) Protocoles de récupération des produits et bilans	82
IV) Caractérisation des phases hydrophobes	84

Table des matières

IV.1) Composition	84
IV.1.1) Analyse élémentaire et taux de cendre.....	84
IV. 1.2) Chromatographie d'exclusion stérique	84
IV.2) Structure.....	85
a) Diffraction de rayons X.....	85
b) Suivi de la cristallisation par DSC	86
IV.3) Rhéométrie dynamique.....	86
Conclusion	87
Références	88
Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»	89
Introduction.....	90
I) Expériences réalisées	90
II) Influence de la réaction sur l'évolution des signaux de température et pression.	91
III) Influence du temps de séjour sur la composition des produits.....	97
III.1) Rendements des différentes phases	97
III.2) Composition chimique des phases hydrophobes.....	101
III.3) Distribution de masses moléculaires de la phase huileuse.....	104
IV) Structure et propriétés rhéologiques des phases hydrophobe et huileuse	107
IV.1) Cristallisation lors du stockage.....	107
IV.2) Comportement rhéologique.....	111
IV.2.1) Diagrammes de Black et courbes isochrones	111
IV.2.2) Courbes maîtresses et influence de la fraction solide.....	116
V) Influence du facteur de sévérité du procédé.....	118
Conclusions.....	119
Références :	121
Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction	122
Introduction.....	123

Table des matières

I) Expériences réalisées	124
I.1) Calorimétrie différentielle à balayage.....	124
I.2) Réacteur instrumenté de 300 mL	125
I.2.1) Protocole de mesure.....	125
I.2.2) Réacteur non isolé thermiquement.....	127
I.2.3) Réacteur isolé thermiquement	129
II) Résultats et discussions.....	130
II.1) Calorimétrie différentielle à balayage	130
II.1.1) Ligne de base et Influence de l'eau sur le signal	130
II.1.2) Évaluation de l'enthalpie de réaction pour un échantillon de cellulose	134
II.1.3) Reproductibilité des mesures pour les résidus de Spiruline	136
II.2) Réacteur non isolé	138
II.2.1) Analyse de l'évolution des signaux mesurés.....	138
II.2.1) Bilan thermique et limites de l'analyse énergétique.....	142
II.3) Réacteur isolé	145
II.3.1) Analyse de l'évolution des signaux mesurés.....	146
II.3.2) Bilan thermique et estimation de l'enthalpie de réaction	149
II.3.3) Estimation de la cinétique à partir du signal de pression.....	150
a) Calcul simplifié.....	151
b) Calcul basé sur la loi des gaz réels	152
Conclusion	156
Références.....	157
Chapitre 5 : Facteur de sévérité et influence des vitesses de chauffage et refroidissement	158
Introduction.....	159
I) Facteurs de sévérité des procédés décrits dans la littérature.....	159
I.1) Inventaire des cycles de température utilisés.....	159
I.2.) Facteur de sévérité vs indice de désoxygénation.....	161
II) Approche expérimentale.....	166

Table des matières

II.1) Expériences réalisées.....	166
II.2) Analyse des signaux de température et de pression	166
II.2.1) Évolution du champ de température.....	166
a) Vitesse de chauffe rapide par induction.....	166
b) Couplage induction/trempe pour chauffage et refroidissement rapide...	169
II.2.2) Cinétique de production de gaz.....	171
II.3) Rendements et propriétés des phases hydrophobes obtenues.....	172
II.3.1) Rendement et composition	172
a) Rendements.....	172
b) Chromatographie d'exclusion stérique.....	176
II.3.2) Rhéologie des phases hydrophobes	181
Conclusion	186
Références.....	187
Conclusion générale	189
Annexes.....	192
Annexes du chapitre 1 : Etat de l'art.....	193
Annexes du chapitre 2 : Méthodologie et développement expérimentaux.....	200
Annexe du chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale	210

Introduction générale

L'impact de la consommation excessive de carbone fossile sur l'émission de gaz à effets de serre et la perspective de l'épuisement de cette ressource naturelle étaient déjà des préoccupations majeures à la fin du siècle dernier. Aujourd'hui, ce constat demeure pour l'énergie, dont la demande globale reste satisfaite à 60 % par le pétrole et le charbon. Pour les transports, cela concerne les carburants, mais aussi les infrastructures routières. Ces dernières sont en effet fortement dépendantes d'un matériau de grande diffusion très majoritairement issu du pétrole : Le bitume. Dans l'optique de l'après pétrole et de son remplacement par des ressources carbone renouvelables, il est donc nécessaire de penser à la fois aux besoins énergétiques et à ce type de coproduit.

La diversité des biomasses, directement issues des cultures ou coproduites par l'industrie agro-alimentaire ou les bio-raffineries de demain, permet d'envisager plusieurs pistes pour l'élaboration de substituts aux liants bitumineux. Parmi ces biomasses, les micro-algues offrent plusieurs avantages par rapport à des biomasses plus classiques : leur culture ne nécessite pas l'utilisation de terres arables et mobilise essentiellement l'énergie solaire et le CO₂ en conditions autotrophes. Cependant, elle permet aussi la valorisation d'effluents en conditions hétérotrophes. Tout cela avec une croissance rapide. Néanmoins, du fait de leur culture en milieu aqueux à faibles concentrations (de l'ordre de la dizaine de grammes par litre, tout au plus), elles constituent après récolte une biomasse humide avec typiquement plus de 80% d'eau. Le développement de procédés de bio-raffinage en voie humide doit donc être exploré, en particulier pour la production de biocarburants pour lesquels une étape de séchage industriel n'est pas envisageable, du fait de son coût énergétique trop important.

Parmi les nouveaux procédés pouvant être appliqués directement à une biomasse humide, la liquéfaction hydrothermale a d'abord été étudiée pour la conversion directe de la biomasse microalgale en une huile brute bio-sourcée (bio-crude oil), susceptible de remplacer le pétrole non raffiné. Cette approche est inspirée du processus géologique de formation du pétrole, lui-même essentiellement issu de la biomasse microalgale des océans primitifs. En effet, le procédé de liquéfaction hydrothermale fait subir à la biomasse un traitement à haute température dans un réacteur sous pression autogène de l'eau qui se

trouve à l'état sous-critique ou super critique. Ces conditions qui ressemblent à celles subies aux temps géologiques par la matière organique lors de son enfouissement par sédimentation, permet d'obtenir en quelques dizaines de minutes de l'huile brute similaire au pétrole pour la production de biocarburants. Cette approche a fait l'objet de nombreuses publications au cours des deux dernières décennies.

Beaucoup plus récemment, des travaux menés au sein du consortium Algoroute ont montré la possibilité d'obtenir un substituant potentiel au bitume pétrolier en traitant la biomasse microalgale à des températures modérées proches de 260 °C. Ce consortium soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche réuni des partenaires industriels producteurs de micro-algues (Algosource Technologies) et utilisateurs de liants bitumineux (Eiffage), et des laboratoires académiques spécialistes de ces matériaux (Département MAST de l'Université Gustave Eiffel), de la chimie (laboratoire CEISAM à l'Université de Nantes), de la catalyse (IRCELYON, CNRS) et du Génie des Procédés. Les travaux présentés dans ce mémoire, menés au laboratoire GEPEA à Nantes, abordent la problématique sous l'angle de cette discipline.

L'objectif principal est de mieux comprendre le processus de formation du produit bio-sourcé analogue aux liants bitumineux, à travers l'étude de la thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et de son impact sur la composition et les propriétés du matériau. Pour cela l'approche expérimentale est centrée sur l'instrumentation et le contrôle thermique d'un réacteur modèle.

Ce mémoire s'articule autour de 5 chapitres. Le premier présente un état de l'art sur les bitumes pétroliers, les procédés de conversion hydrothermale, et la biomasse microalgale modèle retenue, issue de la culture industrielle de la Spiruline. Le second chapitre détaille méthodologie et les techniques employées, en insistant sur les développements expérimentaux liés au réacteur modèle. La suite du mémoire présente et discute les résultats obtenus. Le chapitre 3 se concentre sur le mécanisme de formation du bio-bitume et l'impact du temps de séjour à 260 °C. Le chapitre 4 concerne principalement l'évaluation de l'enthalpie de la réaction de conversion hydrothermale. Enfin, le dernier chapitre étudie l'influence des phases de chauffage et de refroidissement. Au long de ces

Introduction Générale

trois chapitres, des pistes de modélisation qualitative et quantitative des différents processus et propriétés sont proposées.

Chapitre 1 : Contexte de l'étude et état de l'art

Chapitre 1 : Contexte de l'étude et état de l'art.....	10
Introduction.....	12
I) Liants bitumineux pétroliers et alternatives bio-sourcées.....	12
I.1) Un produit du raffinage du pétrole.....	13
I.1.1) Procédé de raffinage	13
I.1.2) Procédés de modification du bitume.....	13
I.2) Composition chimique et structure colloïdale.....	15
I.3) Propriétés rhéologiques.....	18
I.3.1 Principe de la rhéométrie dynamique à déformation imposée.....	19
I.3.2 Signature rhéologique typique d'un bitume pétrolier	20
a) Diagramme de Black	20
b) Courbe maîtresse	22
I.3.3 Modification de la signature rhéologique par des additifs polymères	23
I.4) Risque de pénurie et alternatives aux bitumes pétroliers.....	25
I.4.1 Liants alternatifs à base de biomasse	26
I.4.2 Vers une alternative inspirée par la nature.....	32
II) Procédés de conversion hydrothermale et applications aux micro-algues	35
II.1) Le solvant eau	35
II.2) Conversion hydrothermale et analogie avec le processus géologique de formation du bitume.....	37
II.2.1) Les différents procédés de conversion hydrothermale	37
II.2.2) Produits obtenus par HTC et HTL.....	40
II.2.3) Notion de facteur de sévérité	44
II.2.4) Autres paramètres du procédé	47
a) Ratio biomasse/eau et taux de chargement	47
b) Enthalpie de réaction	47

Chapitre 1 : Contexte de l'étude et état de l'art

c) Taille des réacteurs et mise à l'échelle	49
III) La Spiruline comme micro-algue modèle	50
III.1) Généralités et caractérisation.....	50
III.2) Algoraffinerie en voie humide et conversion hydrothermale	52
III.3) Composition des résidus de production utilisables en conversion hydrothermale.	54
Conclusions	56
Références	58

Introduction

Ce premier chapitre a pour objectif de donner les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension des travaux réalisés, qui seront présentés dans les chapitres suivants. Il s'agit d'une part de situer le contexte dans lequel ces travaux s'inscrivent et d'autre part de présenter un état de l'art des concepts et des approches expérimentales qui seront utilisés.

La première partie se focalise sur les bitumes pétroliers et la problématique de leur remplacement dans l'hypothèse d'une pénurie à long terme. Leurs procédés de production à partir du pétrole brut seront présentés, ainsi que leur composition et leur comportement rhéologique en lien avec les applications routières. Enfin une présentation des différents matériaux alternatifs proposés dans la littérature sera faite.

La deuxième partie concerne plus particulièrement l'alternative étudiée dans le cadre de cette thèse : la production de bio-bitumes par conversion hydrothermale de biomasse microalgale. Cette approche est inspirée par le processus géologique de formation du pétrole et des bitumes naturels. Après une présentation des procédés de conversion de biomasse par carbonisation et liquéfaction hydrothermale et de leur application à la biomasse microalgale, la notion de facteur de sévérité sera présentée et permettra de les comparer au processus géologique. Parallèlement, certains paramètres importants pour la mise à l'échelle des procédés, mais peu étudiés dans la littérature, seront mis en lumière comme l'enthalpie de réaction.

La troisième partie présente la filière microalgale choisie comme modèle pour cette étude, basée sur la Spiruline. Actuellement une des plus cultivée, notamment pour l'extraction de pigments, cette micro-algue contient des carbohydrates, des protéines et des lipides en proportions représentatives de la plupart des biomasses microalgales utilisées en conversion hydrothermale dans la littérature.

I) Liants bitumineux pétroliers et alternatives bio-sourcées

Cette première partie présentera les bitumes obtenus par fractionnement et distillation de pétrole brut. Leur composition chimique et leur propriétés rhéologiques seront considérées pour permettre leur utilisation comme liants dans les enrobés pour les

routes. Enfin, les alternatives bio-sourcées seront étudiées dans la perspective de l'après pétrole.

I.1) Un produit du raffinage du pétrole

I.1.1) Procédé de raffinage

Actuellement les bitumes utilisés pour les applications routières viennent essentiellement du raffinage du pétrole par l'industrie pétrolière. Ce raffinage s'effectue en 2 étapes [1], [2]. La première étape est la distillation du pétrole brut, en deux phases successives, la distillation atmosphérique puis distillation sous-vide. La distillation atmosphérique se base sur les différentes températures d'ébullition des composés du pétrole afin de faire la séparation. Le pétrole brut est injecté dans la tour de distillation (figure 1-1) à des températures entre 350-400 °C en fond de cuve. La cuve est soumise à un gradient de température imposé sur sa hauteur. En haut de la cuve, la température est comprise entre 20 et 50 °C. Les composés légers s'évaporent à basse température, et sont donc récupérés en haut de la tour. A l'inverse, les composés lourds, comme les huiles et les bitumes, restent en fond de cuve. Cela représente les divers produits obtenus en fonction de la hauteur de la cuve. Les résidus lourds obtenus subissent une seconde distillation, sous-vide, qui permet de mieux fractionner les produits lourds, en abaissant la pression et donc en diminuant le point d'ébullition. Le bitume est le produit obtenu en fond de cuve de distillation sous-vide. La figure 1-2 montre que le bitume est obtenu à partir des coupes lourdes de la distillation après le fractionnement des espèces du pétrole brut en colonne de distillation.

I.1.2) Procédés de modification du bitume

Le pétrole brut utilisé en entrée de distillation impacte évidemment la qualité du bitume en sortie. Si le bitume obtenu possède une dureté satisfaisante pour être utilisé tel quel, le bitume est dit de « distillation directe ». La dureté d'un bitume est une caractéristique qui est déterminée par le test de pénétrabilité à l'aiguille, et celui de la température de ramollissement bille-anneau.

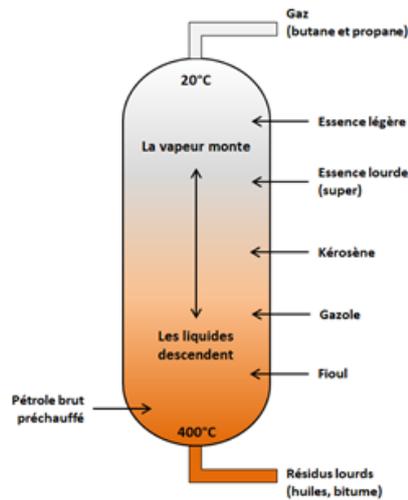


Figure 1-1 : Fractionnement d'une tour de distillation de pétrole brut [3]

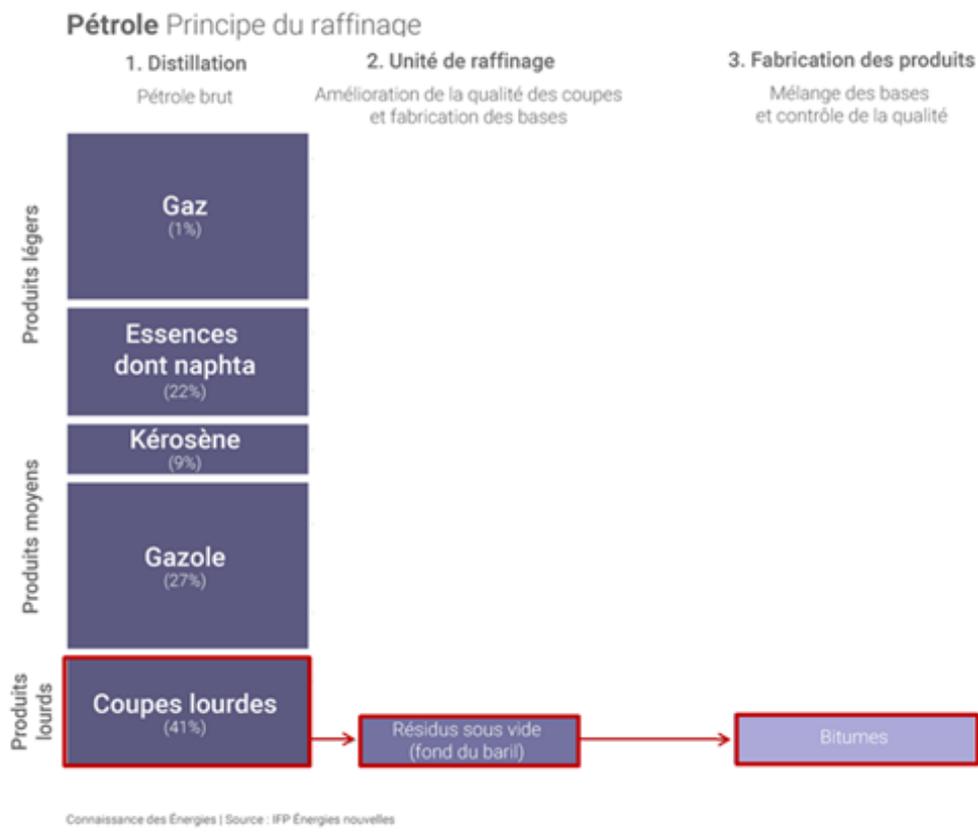


Figure 1-2 : Fractionnement des produits obtenus après distillation du pétrole brut [3]

Il arrive cependant que le bitume obtenu soit trop « mou ». Il existe alors plusieurs techniques pour retirer les fractions légères d'un bitume mou, afin de le rendre plus « rigide » [1], [4]. La première technique est celle dite de soufflage, produit des bitumes

« soufflés » ou « oxydés ». Le bitume trop mou est porté à une température de 280 °C en moyenne [1], [2], [4], puis de l'air chaud est injecté dans le bitume. L'oxygène présent dans l'air va favoriser les réactions de déshydrogénation, craquage, oxydation et condensation. Certaines molécules légères d'hydrocarbures peuvent être évacuées avec le flux gazeux, mais la majeure partie de ces molécules vont subir des réarrangements et vont se recombinaison entre elles pour former des molécules de plus haut poids moléculaires. Le bitume se durcit ainsi pendant le soufflage et il est possible d'obtenir différents grades de bitume en fonction du débit d'air injecté. Cette technique nécessite néanmoins de transformer la matière en modifiant la structure chimique. C'est pour contrer ce problème qu'une seconde technique a été mise au point, préservant l'intégrité chimique du bitume.

Cette seconde technique est le désasphaltage au solvant [1], [2], [4]. Elle est utilisée directement sur les résidus de distillation sous-vide, et se base sur les différences de solubilités des composés du pétrole par rapport à un solvant. De manière générale, le propane, butane ou pentane sont utilisés pour obtenir des bitumes de grades différents. Le solvant va extraire une partie de l'huile dite légère, et une partie insoluble dite huile lourde, qui constituera le bitume dur.

Ces techniques de raffinage du pétrole brut sont destinées à fournir un bitume utilisable pour l'industrie routière. Les bitumes sont mis en forme selon diverses techniques afin de former des liants bitumineux.

I.2) Composition chimique et structure colloïdale.

La composition chimique des bitumes est particulièrement complexe. L'analyse chimique d'un bitume pétrolier montre qu'il est composé en grande partie de carbone (entre 80 et 88 % en masse), d'hydrogène (entre 7 et 13 %) d'azote et d'oxygène en très faible quantité (environ 1 % chacun) [2], [4]–[6]. Le bitume est un matériau hydrophobe, une propriété importante pour les applications routières, mais aussi pour l'imperméabilisation des toitures. Le soufre est aussi présent en assez grande quantité, entre 1 et 9 %. Il est aussi possible de trouver à l'état de traces certains métaux, comme le nickel, le vanadium et l'aluminium.

Néanmoins, il n'est pas possible d'établir une formule chimique « simple » pour le bitume, tant il est composé de différentes fractions de molécules hydrocarbonées,

différenciables par leur masse, degré d'aromaticité et polarité. C'est d'ailleurs cette diversité de composition qui est à l'origine de l'absence d'un point de fusion pour le bitume. Sur une grande plage de température, le bitume est un matériau entre le liquide et le solide, ressemblant à une pâte. Cependant, et afin de pouvoir mieux caractériser le bitume, un système de fractionnement a été inventé qui essaye de séparer des familles de composés du bitume en fonction de leur solubilité dans différents solvants. La première séparation possible, est celle faite avec le solvant n-heptane [4]. Le bitume est ainsi fractionné en un premier groupe soluble dans le n-heptane, les maltènes. L'autre fraction est insoluble dans le n-heptane et forme les asphaltènes.

Les asphaltènes représentent moins de 20 % de la masse totale du bitume. Les asphaltènes sont des solides noirs avec un point de ramollissement élevé d'environ 150 °C [4], [6]. Ils sont insolubles dans le n-heptane, mais solubles dans le toluène. La structure chimique des asphaltènes n'est pas élucidée, mais elle comporte beaucoup de cycles aromatiques condensés. La masse molaire des asphaltènes peut varier énormément, entre 600 et 4 000 g/mol [5], voir atteindre 300 000 g/mol [4], [7]. Les asphaltènes sont très impliqués dans la signature rhéologique du bitume. Ils améliorent ainsi sa dureté, mais aussi son adhésivité [5]. Cette propriété est particulièrement importante pour les applications routières car elle va conditionner l'adhésion entre le liant bitumineux et les granulats minéraux formant l'enrobé.

- Les maltènes représentent la fraction la plus légère en masse molaire. Cette fraction du bitume peut se diviser en trois grandes familles de composés, différenciées majoritairement par leurs masses molaires [4], [6].
- Les saturés, dont la masse molaire est comprise entre 300 et 600 g/mol avec certaines espèces à 1000 g/mol. C'est la famille de composé la plus légère, et regroupe des alcanes linéaires et cycliques plus ou moins ramifiés. Ces composés sont à rapprocher des cires et paraffines, et constituent donc une fraction cristallisable du bitume [5]. Les saturés représentent entre 5 et 10 % de la masse du bitume, et seraient néfastes pour les applications routières, du fait de leur cristallisation à froid, fragilisant le matériau, et pouvant aussi réduire l'adhésion aux granulats lors de la mise en œuvre de liant routier [6].

Chapitre 1 : Contexte de l'étude et état de l'art

- Les aromatiques sont la fraction la plus importante du bitume avec environ 60 % de la masse totale. Leurs masses molaires est d'environ 800 g/mol, ce qui est peu différent des saturés. La grande différence se fait par la présence de beaucoup de cycles aromatiques et de quelques hétéroatomes. Une grande partie des aromatiques sont des hydrocarbures naphthéno-aromatiques [6]. Les aromatiques, en plus des rares saturés non cristallisables, jouent un rôle important dans la transition vitreuse du bitume [5].
- Les résines ont une structure similaire à celle des aromatiques, mais différent par leur degré de condensation qui est plus élevé. Ainsi les résines ont des masses molaires bien plus importantes, entre 1000 et 2000 g/mol. Les résines représentent 10 % de la masse du bitume mais jouent un rôle primordial. La structure chimique des résines est celle qui se rapproche le plus des asphaltènes. Ainsi, les résines peuvent faire le lien entre les petites molécules des maltènes, et les grosses molécules des asphaltènes. Les résines peuvent être vues comme des émulsifiants, qui stabilisent la dispersion d'asphaltènes dans la matrice malténique [5].

Ces 4 familles de composés sont réunies sous le sigle de SARA, pour Saturés, Aromatiques, Résines, Asphaltènes. Le bitume serait un mélange de ces 4 familles, formant un tout bi-phasique. La matrice malténique est composée des saturés et aromatiques, alors que les micelles d'asphaltènes sont dispersées et stabilisées dans cette matrice, par les résines qui viennent s'adsorber sur les asphaltènes.

Ce modèle de structure colloïdale proposé dans les années 1920 par Nellensteyn permet d'expliquer le comportement rhéologique des bitumes. [5], [7]. En effet, elle permet de considérer le bitume comme un matériau biphasique, présenté en figure 1-3 constitué d'une matrice viscoélastique dans laquelle se trouve une microstructure colloïdale d'agrégats solides élastiques [8].

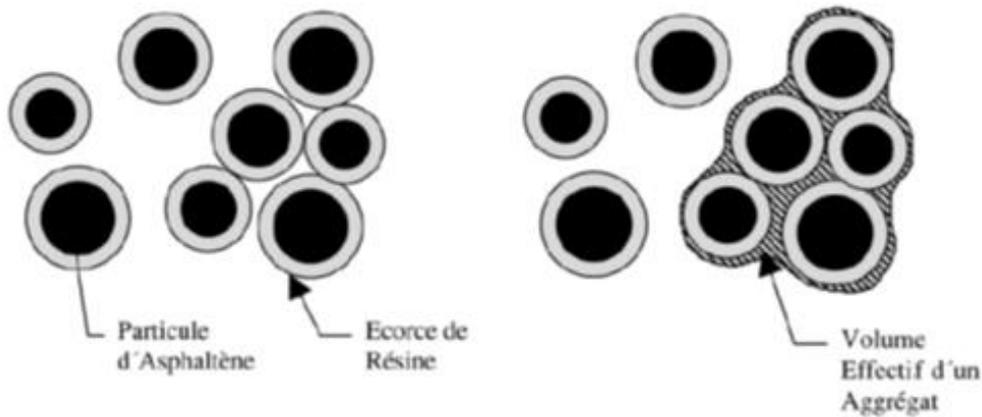


Figure 1-3 : Structure colloïdale du bitume : Interactions entre les particules d'asphaltènes et la matrice malténique (d'après [5])

I.3) Propriétés rhéologiques

Pour les applications routières, le comportement rhéologique du bitume est déterminant, à la fois à chaud, le bitume devant être fluide pour la production des enrobés, et à froid, le bitume devant être solide dans les conditions d'usage de la chaussée.

Typiquement, lors de la phase de mise en œuvre des enrobés le bitume est chauffé à une température d'environ 150 °C. Sa viscosité permet alors de le mélanger avec les granulats pour les enrober. Son adhésivité permet alors de mouiller leur surface et d'adhérer aux granulats comme une colle. Il est ensuite possible de mettre en forme l'enrobé pour la réalisation d'une chaussée. Ce procédé « à chaud », très utilisé pour les bitumes soufflés et les bitumes additivés en polymères, est très énergivore et pose des problèmes de sécurité (risque de brûlure, émanation de composés organiques volatils). Un procédé « à froid » a donc aussi été développé : Il consiste à réaliser une émulsion de bitume dans l'eau, rendue possible par son caractère hydrophobe [9] et à température ambiante en présence de tensioactifs.

Lors de l'utilisation de la route, il est nécessaire que le bitume ait un comportement solide sur la gamme de températures ambiantes dans la région d'utilisation (typiquement entre -20 °C et 60 °C en Europe). Ce comportement est typique d'un matériau viscoélastique thermo-dépendant. Il est donc nécessaire de caractériser son comportement sur une large gamme de température en rhéométrie dynamique.

I.3.1) Principe de la rhéométrie dynamique à déformation imposée

Afin de caractériser la viscoélasticité d'un bitume, il est nécessaire de déterminer son module de cisaillement, permettant de relier la contrainte de cisaillement et l'angle de déformation à une température donnée. Pour cela, le matériau est soumis à une déformation sinusoïdale γ à différentes pulsations ω et à différentes températures. Une déformation sinusoïdale est de la forme :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad \text{Équation 1-1}$$

Sa réponse en contrainte τ [2] est alors mesurée : Pour une amplitude de déformation faible n'entraînant pas de déformation plastique, celle-ci sera alors une fonction sinusoïdale de même pulsation mais avec un déphasage δ , du fait de la nature viscoélastique du matériau, de la forme :

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \text{Équation 1-2}$$

Ce déphasage δ est appelé l'angle de phase (et s'exprime en degrés), et correspond donc au déphasage entre la déformation appliquée et la contrainte produite [4].

La contrainte et la déformation sont liées par le module complexe G^* du matériau :

$$\tau = G^* \times \gamma \quad \text{Équation 1-3}$$

Le module complexe G^* dépend de la température de test [6]. Il est défini comme suit :

$$G^* = G' + i G'' \quad \text{Équation 1-4}$$

La partie réelle G' du module complexe, ou module de conservation correspond à la réponse élastique du matériau. Parallèlement, la partie imaginaire G'' , ou module de perte, correspond à sa réponse visqueuse. Dans le cas d'un matériau solide purement élastique, le terme G'' est nul. Ainsi $G^* = G'$. La déformation est immédiate, directement proportionnelle à la contrainte, et donc il n'existe pas de déphasage entre les deux grandeurs. Ainsi, pour un solide élastique, la valeur de δ est égale à 0° . A l'inverse, dans le cas d'un liquide purement visqueux, le terme G' est nul, soit $G^* = G''$. La contrainte est alors en quadrature de phase à la déformation appliquée. Ainsi, la contrainte est totalement déphasée avec la déformation, δ vaut 90° .

Chapitre 1 : Contexte de l'étude et état de l'art

Dans le cas d'un matériau viscoélastique thermo-dépendant, la valeur des deux termes G' et G'' varie en fonction de la température et de la fréquence. Ils sont reliés à l'angle δ comme suit :

$$G' = \frac{\tau_0 \cdot \cos(\delta)}{\gamma_0} \quad \text{Équation 1-5}$$

$$G'' = \frac{\tau_0 \cdot \sin(\delta)}{\gamma_0} \quad \text{Équation 1-6}$$

Il est possible de retrouver les caractéristiques des matériaux purement élastiques et visqueux en fonction de la valeur de δ . Ainsi comme expliqué plus haut : Pour un solide élastique, $\delta = 0^\circ$ et donc $G' = \tau_0/\gamma_0$ qui n'est pas nul, et $G'' = 0$. Le solide élastique a donc un module de dissipation visqueuse nul, et un module élastique non nul. A l'inverse, un liquide visqueux a une valeur de $\delta = 90^\circ$. Ainsi $G' = 0$ et $G'' = \tau_0/\gamma_0$.

La valeur de δ est une donnée très importante lors de la caractérisation d'un bitume. Il est d'ailleurs souvent utilisé la valeur de $\tan(\delta)$, car elle est calculable facilement par :

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad \text{Équation 1-7}$$

Il est aussi possible de calculer la norme du module complexe $|G^*|$. En effet, l'écriture de $|G^*|$ donne :

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} = \sqrt{\frac{(\tau_0)^2}{(\gamma_0)^2} * [\cos^2(\delta) + \sin^2(\delta)]} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \quad \text{Équation 1-8}$$

1.3.2) Signature rhéologique typique d'un bitume pétrolier

a) Diagramme de Black

Un test de caractérisation rhéologique d'un bitume se fait généralement par une déformation appliquée, avec un balayage en fréquence à différentes températures. Il est ainsi possible de tracer différents graphiques, afin de déterminer le comportement rhéologique du bitume, comme les courbes de G' , $G'' = f(T)$ à une certaine fréquence, soit G' , $G'' = f(\omega)$ à une certaine température [5], [7]. La figure 1-4 montre deux courbes des modules élastique et visqueux pour des bitumes pétroliers. Ces courbes possèdent néanmoins le désavantage de devoir fixer soit la température, soit la fréquence. Pour le graphique de droite sur la figure 1-4, G' et G'' sont tracés en fonction de la fréquence, et

Chapitre 1 : Contexte de l'étude et état de l'art

plusieurs courbes sont tracées, représentant chacune une température donnée. Afin de s'affranchir de la double dépendance en température et fréquence, il est possible de tracer un autre graphique caractéristique des bitumes, le diagramme de Black : L'espace de Black est un espace dans lequel un bitume est analysé indépendamment de la température et de la fréquence. Pour cela, les deux grandeurs $|G^*|$ et δ sont utilisées. La courbe de Black est obtenue en traçant δ en fonction de $\log |G^*|$.

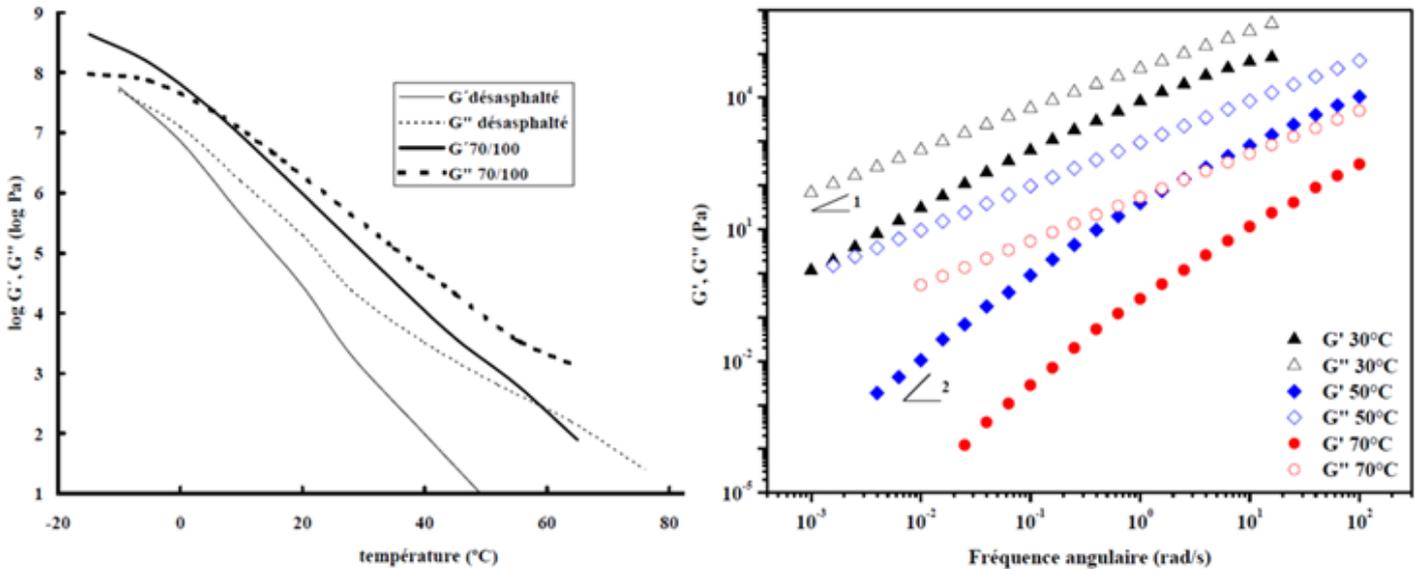


Figure 1-4 : Module élastique et visqueux en fonction de la température (à gauche [5]) et de la fréquence (à droite [7])

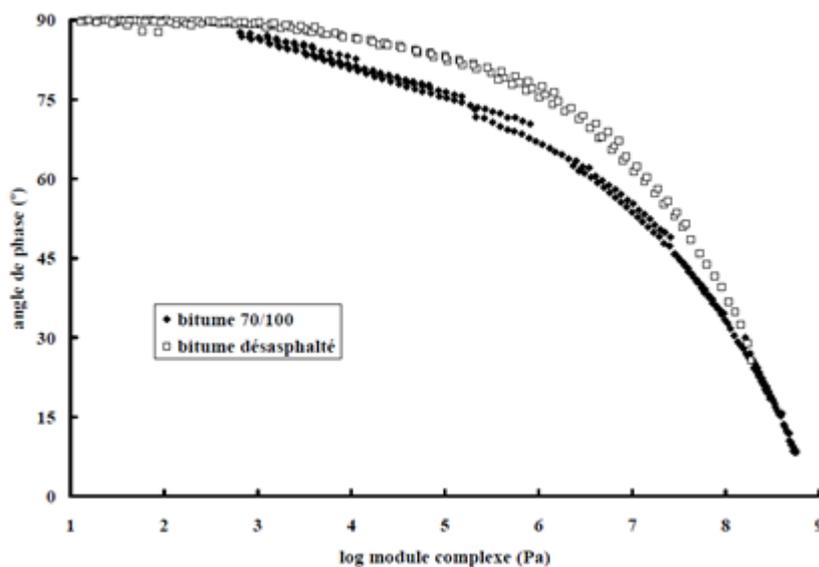


Figure 1-5 : Courbe de Black pour un bitume pétrolier [5]

La figure 1-5 représente un diagramme de Black obtenu pour des bitumes pétroliers. Les courbes en « arc de cercle » observées sont une signature typique de ces matériaux. Pour la courbe noire du bitume 70/100, chaque point correspond à une température à une certaine fréquence. En effet, lors du test rhéologique, un balayage en fréquence est effectué à plusieurs isothermes. Ainsi, à chaque couple température-fréquence est effectuée une mesure qui donne des valeurs de δ et $|G^*|$, représentées sur la figure 1-5. De manière générale, un bitume pétrolier est un solide rigide à basses températures. Ainsi, à basses températures, la valeur de $|G^*|$ est grande, aux alentours de 10^9 Pa et sa valeur de δ est proche de 0° . A contrario, à hautes températures, le bitume est un fluide très visqueux. Ainsi sa valeur de $|G^*|$ est faible, aux alentours de 10^5 Pa, et sa valeur de δ est proche de 90° .

La courbe de Black possède aussi un intérêt dans l'évaluation de la qualité d'un bitume. Si les isothermes dans l'espace de Black se superposent bien, cela traduit une stabilité physico-chimique. Le matériau subit à cause de l'élévation de température, uniquement des changements physiques, mais pas de changements chimiques [2], [4], [5]. De plus, si la courbe de Black est continue, alors le principe de superposition temps-température est applicable [5], [7], [10]. Cette signature rhéologique est donc un facteur clé pour la caractérisation d'un bitume, car elle permet de s'assurer de la stabilité physico-chimique du bitume, et de prévoir son comportement à chaud, lorsqu'il sera mis en forme pour la fabrication de liants bitumineux.

b) Courbe maitresse

Il est aussi possible de tracer une courbe maitresse comme pour tout matériau viscoélastique vérifiant le principe de superposition temps/température en utilisant la relation suivante entre les modules complexes mesurés à des températures différentes :

$$G^*(T_i, \omega_i) = G^*(T_j, \omega_j = a_{(T_i, T_j)} \cdot \omega_i) \quad \text{Équation 1-9}$$

Dans le cas des bitumes, il a été montré que le facteur de translation $a(T_i, T_j)$ peut être calculé à partir des valeurs de l'angle de déphasage δ [11]. Celui-ci vérifie en effet l'équation suivante :

$$\delta(\omega) = \frac{\pi}{2} \frac{d \log(|G^*(\omega)|)}{d \log(\omega)} \quad \text{Équation 1-10}$$

Le facteur de translation par rapport à une température de référence T_{ref} est alors donné par :

$$\log(a_{(T_i, T_{ref})}) = \sum_{j=i}^{j=ref} \frac{\log(|G^*(T_j, \omega)|) - \log(|G^*(T_{j+1}, \omega)|)}{\delta_{moy}^{(T_j, T_{j+1})}(\omega)} \cdot \frac{\pi}{2} \quad \text{Équation 1-11}$$

La figure 1-6, montre des exemples de courbes maîtresses obtenues par cette méthode pour différents types de bitumes pétroliers. L'évolution du facteur de translation avec la température peut généralement être modélisée par la loi de William-Landel et Ferry [12]:

$$\log(a_{(T_i, T_{ref})}) = \frac{-C_1^{ref} \cdot (T_i - T_{ref})}{C_2^{ref} + (T_i - T_{ref})} \quad \text{Équation 1-12}$$

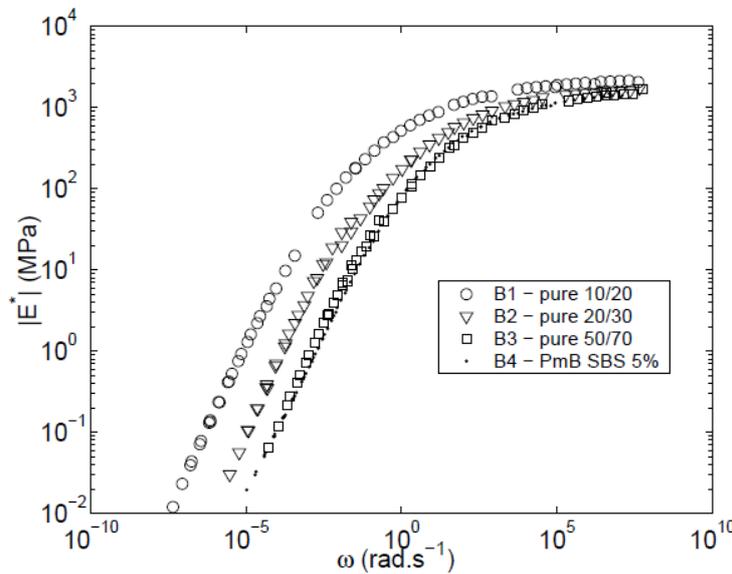


Figure 1-6 : Courbes maîtresses obtenues pour différents grades de bitumes [11].

1.3.3) Modification de la signature rhéologique par des additifs polymères

Sur la signature rhéologique de la figure 1.5, il apparaît que pour des températures intermédiaires d'utilisation d'un enrobé, l'angle δ est supérieur à 45° , le matériau devient alors capable de s'écouler, ce qui entraîne des risques de déformation plastique de la chaussée. Parallèlement, à basse température, le matériau devient très rigide, avec un risque de fragilisation. Pour pallier à ces limites intrinsèques des bitumes pétroliers, des additifs polymères sont utilisés [1] [13], [14]. Ils permettent de réduire les déformations plastiques excessives à hautes températures, et/ou la rigidité (et la fragilité) aux basses

températures [15] Ces additifs polymères permettent d'optimiser les réponses élastique G' et visqueuse G'' .

L'un des polymères thermoplastiques le plus utilisé est le Styrène-Butadiène-Styrène (SBS) [14], [15]. Ce copolymère est constitué de segments rigides de polystyrène et de segments caoutchoutiques de polybutadiène. De plus le bitume et le SBS forment des interactions, avec une absorption des composés légers du bitume par le SBS qui gonfle et augmente la rigidité du matériau. La signature rhéologique d'un bitume additivé avec du SBS, représenté en figure 1-7, change complètement dans l'espace de Black [16].

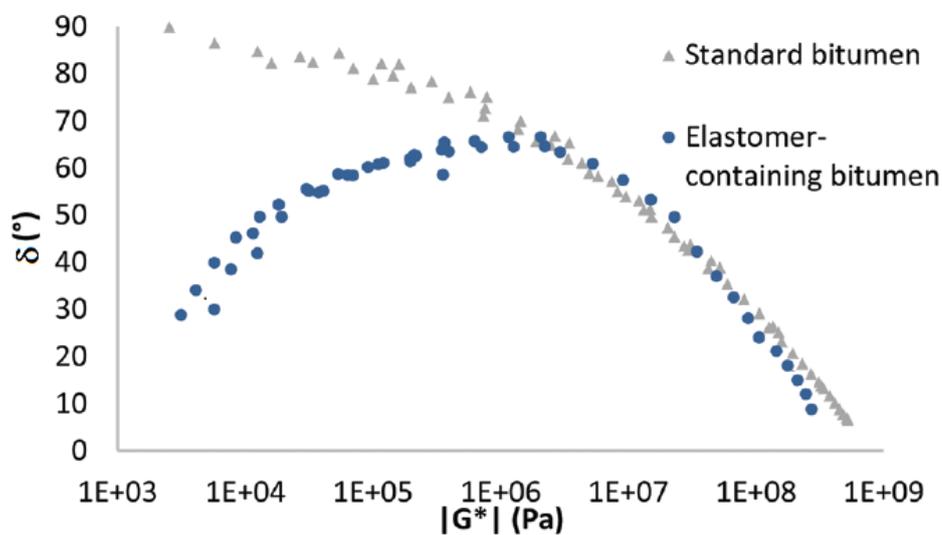


Figure 1-7 : Diagramme de Black d'un bitume pétrolier (gris), et d'un bitume additivé en élastomère SBS (bleu) [17]

Un bitume pétrolier est un matériau solide à basses températures ($\delta \approx 0^\circ$) et qui devient liquide lorsque la température augmente ($\delta \approx 90^\circ$). Sur cette figure les tests en température ont été faits entre 10 et 75 °C, mais il est possible de descendre plus bas en température. Ainsi le bitume pétrolier a une valeur de $\delta = 35^\circ$ à 10 °C, et de $\delta = 0^\circ$ à -20 °C. Le bitume-SBS possède un comportement similaire à basses températures, mais il ne devient pas liquide à hautes températures. L'angle de phase d'un bitume-SBS passe par un maximum à des températures intermédiaires ($\delta \approx 65^\circ$), puis chute lorsque la température augmente, pour revenir à $\delta \approx 40^\circ$ pour des températures aux alentours de 80 °C. Ainsi, à hautes températures, le bitume-SBS se comporte comme un solide viscoélastique et non comme un liquide. De manière analogue, le Styrène-Isoprène-Styrène (SIS) et le Styrène-éthylène/Butylène-Styrène (SEBS) sont des thermoplastiques utilisés comme additifs. Si les

thermoplastiques sont très utilisés comme additifs dans le bitume, quelques études ont néanmoins été faites sur des additifs thermodurcissables comme les silicones, résines époxy et polyesters [18], [19]. Le principal avantage des bitumes additivés en thermodurcissables est une meilleure adhésion aux granulats minéraux en vue d'une application routière. Cependant, ils souffrent de beaucoup d'inconvénients, comme la difficulté de mise en œuvre, le coût de revient, et surtout la quantité minimale de thermodurcissables à mélanger au bitume pour changer ses caractéristiques, à savoir 10 % en poids. Les polymères ne sont pas la seule famille de composés qu'il est possible d'ajouter dans un bitume pétrolier. En effet, les bitumes additivés en polymères doivent faire face à quelques désavantages comme l'instabilité thermique et la séparation de phase bitume/polymère. Pour contrer ces problèmes, il a été étudié l'ajout de plusieurs agents chimiques, tels que le soufre [14], [19], les composés organométalliques [20] et les nano-composites argile/polymère [21], [22].

I.4) Risque de pénurie et alternatives aux bitumes pétroliers

La consommation des ressources pétrolières, l'émission de gaz à effets de serre et l'épuisement des réserves fossiles étaient déjà des préoccupations majeures en 1995 [23]. A ce jour, la demande globale en énergie est composée de 30 % de pétrole et 30 % de charbon [24]. Devant cet épuisement des ressources fossiles, l'Europe et la France connaissent des problèmes d'approvisionnement [3], [25], [26] de bitume pour l'industrie routière, mais aussi des fermetures de raffinerie de pétrole [27]. Ainsi, en octobre 2018 et en juin 2019 la France connaît de nouveau une pénurie de bitume, ralentissant grandement la réalisation des chantiers routiers, de voiries et d'aménagements urbains [26], [28]. Concernant les raffineries de pétrole, les nouvelles usines sont construites en majeure partie dans les pays en développement en Asie et Afrique [3], alors que les vieilles usines européennes ne sont plus entretenues et ferment tour à tour (figure 1-8). En France, sur les 12 raffineries présentes en 2007, seulement 6 sont encore en fonctionnement en 2019, et la tendance est similaire en Belgique et en Allemagne.

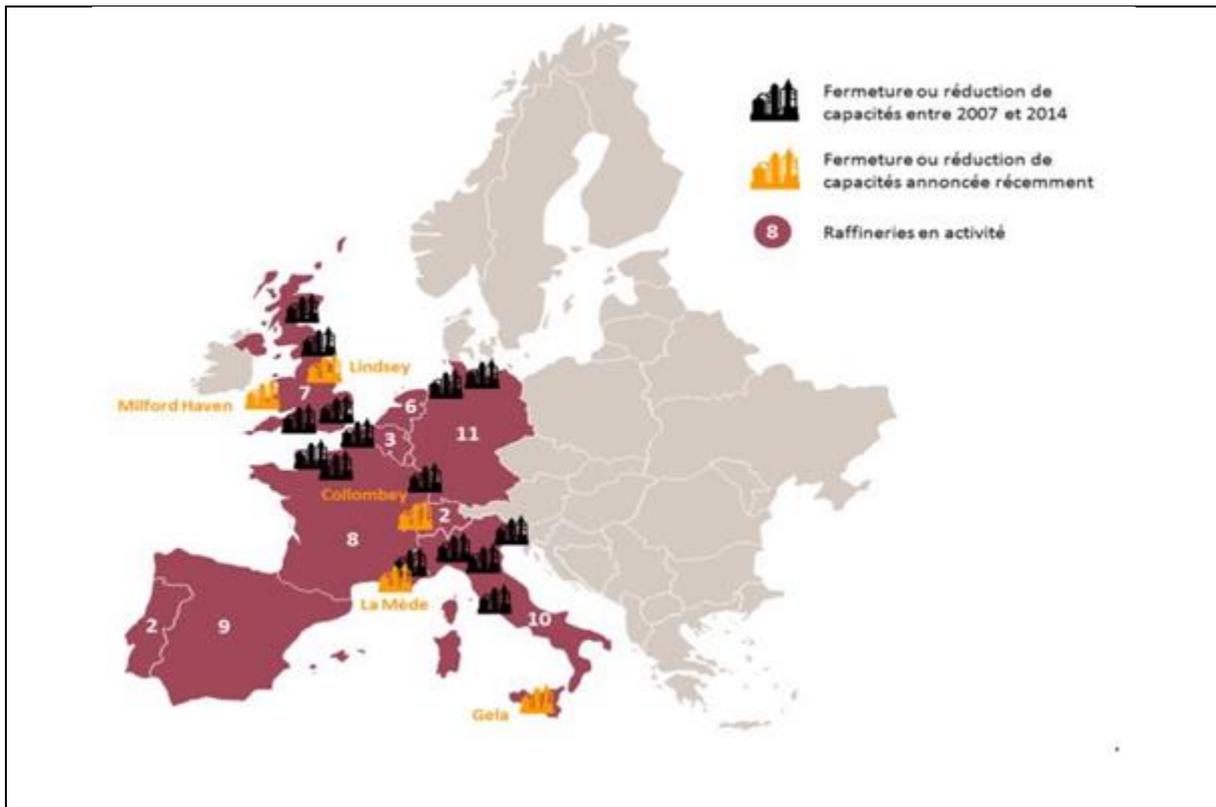


Figure 1-8 : Prévisions du secteur de raffinage européen en 2014. [27]

Dans ce contexte, les utilisateurs de bitume sont demandeurs de produits de substitution. A l'instar des recherches visant à produire du carburant de seconde ou troisième génération, plusieurs biomasses renouvelables sont à l'étude pour réduire la consommation de bitume pétrolier voir l'annuler.

1.4.1) Liants alternatifs à base de biomasse

L'une des premières alternatives totales aux bitumes pétroliers a été l'utilisation de liants basés sur les huiles végétales. En France, les premières mises sur le marché de liants végétaux se sont faites dans les années 2000 [4]. Elles font suite à un brevet datant de 1991 [29] qui propose un liant issu d'un mélange de résines végétales naturelles et modifiées. En plus de la résine, une huile et un polymère sont ajoutés, pour que la rhéologie du mélange se rapproche de celle d'un bitume pétrolier. Une grande nouveauté par rapport aux bitumes classiques, est la possibilité d'ajouter des pigments inorganiques, afin de donner une couleur au matériau final. La figure 1-9 illustre une nouvelle possibilité d'utilisation pour un liant routier clair.



Figure 1-9 : Liant routier clair améliorant le confort visuel et la sécurité dans un tunnel [1].

Suivant cette recette de mélange d'une résine, d'une huile, de polymères et d'additifs, plusieurs grandes entreprises ont commercialisé des liants végétaux industriels. Il est possible de citer Colas [30] avec le Végécol[®], Eiffage avec le Biopahlt[®], Shell [31] avec le Floraphalte[®] et Eurovia [32] avec le Séquoia[®]. Un tableau récapitulatif des compositions de mélange est présenté en tableau 1-1. Ces alternatives au bitume pétrolier sont assez développées, mais sont loin de pouvoir égaler, d'une part les tonnages utilisés par les bitumes et d'autre part le coût de fabrication d'un enrobé à base pétrolière. Le prix de fabrication d'un enrobé avec un liant végétal est quatre fois plus cher qu'avec un liant pétrolier [4]. Toutefois, de petits projets en termes de tonnage ont pu voir le jour, pour remplacer entièrement des portions de routes par des liants végétaux.

Dans les années 2000, la ville de Ploufragan dans les Côtes d'Armor a construit la « route du futur ». Plus récemment la société Eiffage a construit en 2018, entre Guzargues et Saint-Mathieu-de-Trévières dans l'Hérault, une portion de 2km de route entièrement faite sans bitume pétrolier avec un liant végétal à base de poix. Ces travaux étant assez récents, il est difficile de prévoir le comportement à long terme du liant végétal. En effet, le liant végétal est facilement déposable sur la chaussée à condition que la température extérieure ne soit pas trop basse. Cependant, le liant semble se fissurer plus facilement qu'un bitume pétrolier. Ainsi les routes « test » à base de liant végétal obligent une restriction sur le nombre de véhicules qui peuvent rouler dessus par jour.

Chapitre 1 : Contexte de l'étude et état de l'art

Entreprise	Produit	Résine	Huile	Polymère	Additifs
Brevet de 1991		Résine de tall oil, de bois ou térébenthine	Huile minérale, végétale ou tall oil 15 à 20 %	PP, PE, PA, SB 2 à 15%	Pigments inorganiques (TiO ₂ , Cr ₂ O ₃)
Colas	Végécol [®]	Colophanes naturelles ou modifiées (estérifiées ou malénisées) 40 à 70 %	Huile de lin, de ricin ou de bois, brute, raffinée ou modifiée chimiquement 20 à 40 %	X	Sel de Co, Zr, Mn
Eiffage	Biophalt [®]	Colophanes naturelles ou modifiées, terpènes solides ou modifiés 1 à 40 %	Poix de tall oil	1 à 20%	Cire – additif de réglage 1 à 10 % Fibre – additif de réglage 2 à 10 % Huile de fluxage 2 à 25 % Additif sicatif Sel de Co, Va, Ca ou Mn 2 à 30 %
Shell	Floraphalte [®]	Ester de colophane 20 à 90 %	Huile de colza, de palme ou tall oil 10 à 80 %	EVA fonctionnalisé par des silanes 1 à 10 %	X
Eurovia	Séquoia [®]	Colophanes naturelles ou modifiées, terpènes naturels ou modifiés 40 à 60 %	Polyester obtenu par polycondensation d'une huile de colza, tournesol, soja, palme ou tall oil avec des polyacides et des polyols 40 à 60 %	SB, EVA 5 à 10 %	Agent renforçant la tenue aux UV Agents structurants Agents de renforts Agent modificateur de rhéologie Sel de Ti, Zn ou Fe

Tableau 1-1 : Principaux liants végétaux industriels et leurs compositions (adapté de [4])

Si la technologie des liants végétaux en remplacement des bitumes pétroliers est présente sur le marché depuis presque 20 ans, les projets de remplacement ou de construction de nouvelles routes voient rarement le jour. L'une des principales raisons peut venir de la composition de ces liants végétaux. En effet la majeure partie des huiles utilisées sont issues de l'industrie agroalimentaire. Ainsi la fabrication de liants végétaux peut directement être en concurrence avec l'alimentation humaine, ce qui pose certains problèmes éthiques et des zones de tensions.

Afin de s'affranchir des potentiels problèmes éthiques, certaines recherches se sont portées sur la fabrication de liants issus de ressources renouvelables et ne nécessitant pas de terres arables. Pour ce faire, il est possible d'utiliser la biomasse lignocellulosique qui est la plus abondante sur Terre, et d'essayer de la transformer en un liant routier. Cette biomasse lignocellulosique ne se restreint pas uniquement au bois, mais peut très bien comprendre les déchets de l'industrie agroalimentaire ; les chutes de l'industrie forestière, à savoir l'écorce, les arbustes et la sciure ; ainsi que les sous-produits des taillis à courte rotation [33].

Dans un rapport de 2010, l'université de l'Iowa [33] donne les résultats d'une étude visant à transformer du bois de chêne, du millet vivace et des tiges de maïs en un liant routier pour le remplacement total du bitume pétrolier. Cette étude porte sur les propriétés chimiques, rhéologiques des liants obtenus, puis de sa capacité à remplacer le bitume pétrolier, au travers de tests de mise sur la chaussée et de thermo-sensibilité. La transformation de ces biomasses en liant routier semble possible, mais demande un prétraitement thermique ou post-traitement, afin de retirer l'eau résiduelle et les composés volatiles. La diversité de composition chimique de la biomasse initiale influe sur la composition chimique du liant obtenu, et ces traitements thermiques sont en conséquence plus ou moins uniques en fonction de la biomasse utilisée. Cependant, ces liants végétaux ont l'avantage d'avoir une température de mise en œuvre sur la chaussée bien inférieure à celle des bitumes pétroliers. Lors de l'étalement sur la chaussée, un bitume pétrolier doit être porté à 120 °C environ, alors que les liants végétaux peuvent être utilisés à 80 °C, ce qui représente un gain énergétique potentiellement important. Enfin, un point qui peut être encore incertain au sujet des liants végétaux, est le vieillissement des produits. A hautes températures les liants ne montrent pas de grosses différences avec les bitumes pétroliers,

mais lors de leur utilisation la présence d'oxygène dans les liants, contrairement aux bitumes, peut poser des problèmes de vieillissement rapide.

L'institut national polytechnique de Toulouse a aussi déposé en 2010, un brevet pour un liant d'origine lignocellulosique destiné à la construction routière [34]. Ce brevet propose de mélanger un granulats minéral et un liant issu d'esters gras de cellulose. La température de mise en œuvre du liant est d'environ 70 °C.

Si la biomasse végétale est abondante sur Terre, et permet la création de liant, ce n'est pas la seule biomasse disponible aujourd'hui. L'industrie est de plus en plus mise sous pression quant aux traitements de ses déchets de production. Ainsi, beaucoup de projets ont pu voir le jour, pour tenter de valoriser cette « biomasse » selon des procédés antérieurement appliqués à la biomasse lignocellulosique. C'est par exemple le cas de la fraction organique des déchets solides municipaux, traités par pyrolyse dans le but de produire une huile potentiellement utilisable en tant que bio-bitume [35]. Cette biomasse contient un taux de cendre important (17,4 %) et une humidité élevée (51,2 %) mais peut permettre d'obtenir une huile après pyrolyse à 500 °C, avec un rendement d'environ 10 %. Afin de mimer les conditions d'utilisation du bitume pétrolier, une étude rhéologique a été effectuée sur l'huile après un « vieillissement » artificiel en chauffant l'huile à 80 °C pendant 2 heures. Les résultats semblent montrer que l'huile peut se comporter comme un bitume pétrolier.

En France et depuis 2008, l'université de Picardie détient un brevet pour la fabrication d'un liant, en valorisant un autre déchet de l'industrie agro-alimentaire : l'hémoglobine [36]. La fabrication de ce liant se fait par mélange de l'hémoglobine, de composés protéiques comme les tourteaux, farines de céréales et pulpes de pommes de terre et d'une solution d'acide organique comme le vinaigre. Si le procédé de fabrication s'avère concevable, alors il n'est pas exclu de l'étendre à d'autres biomasses protéiques, et d'autres solution d'acide organique.

Très récemment, certains travaux n'hésitent pas à maximiser les déchets utilisés pour la conversion en huile. La pyrolyse est un procédé qui traite des biomasses aussi variées que la cellulose, les fientes de volailles et les boues d'épuration [37]. Après différents traitements à plusieurs températures (entre 350 et 500 °C), les huiles obtenues sont caractérisées en

rhéologie, et des tests de vieillissement sont effectués. Si cela n'était pas le but premier de l'étude, il est envisageable de comparer les comportements rhéologiques des huiles à ceux des bitumes.

Enfin, il est aussi possible d'envisager l'utilisation de biomasses appelées à constituer des gisements dans les décennies à venir. Dans la catégorie des biomasses non lignocellulosique, les micro-algues semblent un modèle intéressant. Composées de lipides, carbohydrates et protéines, certains travaux ont essayé d'isoler la fraction lipidique des micro-algues pour en faire un liant alternatif [4]. Par une extraction Soxhlet, la fraction lipidique est isolée et testée rhéologiquement. L'huile ainsi obtenue possède des caractéristiques rhéologiques très similaires à un bitume pétrolier.

Un tableau récapitulatif comportant les alternatives ne rentrant pas en compétition avec l'alimentation humaine est présenté en tableau 1-2.

Ces alternatives bio-sourcées ont été développées pour réduire fortement la consommation de bitume pétrolier. Deux étapes sont à identifier dans la démarche de créer des liants alternatifs. Tout d'abord, les premières recherches se sont portées sur des mélanges d'huiles, de résines et de polymères, mais ont dû faire face à des problèmes d'éthique quant à l'origine alimentaire des huiles. Il a donc été développé de nouveaux liants produits à partir de biomasse dont la culture n'entrave pas l'alimentation humaine. Ces biomasses peuvent être très diverses, tout comme les techniques de production des liants. Chaque biomasse est différente dans sa composition, et possède donc un traitement qui lui est propre. Cela amène donc une multitude de liants possibles, avec une composition et des caractéristiques qui leur sont propres. Ainsi l'industrialisation pour la production de liant à partir d'une biomasse spécifique est envisageable, mais la production de liant par une nouvelle biomasse doit passer par une forte recherche préliminaire, afin que le nouveau procédé soit parfaitement adapté à la nouvelle biomasse.

Chapitre 1 : Contexte de l'étude et état de l'art

Biomasse	Technique de production	Utilisations possibles	Références
Bois de chêne / Tige de maïs / Millet	Pyrolyse	Post-traitements pour utilisation en film mince	[33]
Cellulose	Estérification de la cellulose	Ajout à un granulats minéral	[34]
Déchets municipaux	Pyrolyse	Liant	[35]
Hémoglobine	Attaque d'acide organique pour dénaturation protéique	Modification par ajout d'huile végétale	[36]
Fientes de volailles / Boues d'épuration	Pyrolyse	Liant	[37]
Micro-algues	Extraction lipidique (Soxhlet)	Liant	[4]

Tableau 1-2 : Récapitulatif des liants alternatifs issus de biomasse n'étant pas en compétition avec l'alimentation humaine

1.4.2) Vers une alternative inspirée par la nature

L'approche qui sera développée dans ce mémoire vise à transformer la biomasse directement en bitume en s'inspirant de la manière dont le bitume naturel s'est formé. Il existe en effet quelques gisements de bitumes à travers le monde, notamment à Alberta au Canada, et sur l'île de Trinidad aux Antilles [4].

Pour cela, il faut considérer le processus géologique qui a conduit à la formation de ces gisements et plus généralement le processus qui a conduit aux gisements pétroliers. Ce procédé géologique commence avec la sédimentation progressive de composés minéraux provenant de l'érosion des terres, et de composés organiques provenant des organismes vivants [38], [39] (majoritairement du plancton, contenant des micro-algues). Cette masse sédimentaire, composée en grande partie de minéraux et en moindre mesure de partie organique va lentement s'enfouir dans les profondeurs terrestres sous la double action de la tectonique des plaques et de la sédimentation. L'enfouissement perpétuel engendre une augmentation de la température et de la pression sur les espèces sédimentées. Pour des

températures comprises entre 15 et 50 °C [40], [41], la fraction organique subie une décomposition enzymatique sous l'action des bactéries présentes. Cette décomposition enzymatique se traduit par la perte des atomes d'oxygène et d'azote de la partie organique. Il en résulte donc un enrichissement en carbone et hydrogène de la phase organique qui devient un composé solide nommé kérogène. La phase organique étant dispersée dans la matrice minérale, le kérogène est lui aussi réparti aléatoirement dans la fraction minérale appelée roche-mère [39].

Ce système roche-mère/kérogène continue son enfouissement pour atteindre des températures comprises entre 80 et 120 °C [2], [40]–[42] et subir une décomposition thermique. Cette transformation thermique va modifier le kérogène en eau, CO₂ et huile [38]. Cette huile se concentre ensuite sous l'effet de la pression, et remonte à la surface en serpentant entre les couches de la roche-mère. Si l'huile est stoppée par un dôme hermétique lors de sa remontée, elle forme un réservoir d'huile, plus connu comme puits de pétrole. Mais si rien n'arrête la remontée de l'huile, elle peut se retrouver en surface et de nouveau subir l'action des bactéries, qui transforment cette huile en bitume naturel. Il existe ainsi un lac de bitume sur l'île de Trinidad aux Antilles [4].

Le projet Algoroute [43] soutenu par l'ANR et auquel participe ce travail de thèse vise à mimer ce processus naturel partant d'une biomasse microalgale, à l'aide du procédé de conversion hydrothermale. Cette approche a pu être validée et brevetée lors de travaux antérieurs [44]–[46]. Le traitement de biomasse microalgale humide, de souche *Scenedesmus* et contenant typiquement 80 % d'eau, pendant environ 1 heure en réacteur autoclave à 260 °C conduit à la formation d'une phase hydrophobe présentant une signature rhéologique similaire à celle d'un bitume pétrolier (figure 1-10 ci-dessous). Cette température de 260 °C semble être optimale, des températures plus élevées conduisant à des matières trop fluides et à l'absence de signature rhéologique caractéristique d'un bitume comme le montre les diagrammes de Black de la figure 1-10 (a). Ces résultats ont été obtenus pour des temps de traitements isothermes identiques de 60 min. (hors temps de chauffage et de refroidissement)

Plus récemment, des conditions de traitement similaires sur de la biomasse microalgale de souche *Spirulina* ont permis d'obtenir une phase hydrophobe aux propriétés rhéologiques

Chapitre 1 : Contexte de l'étude et état de l'art

proches de celles d'un bitume additivé (figure 1-10 ci-dessous) [17]. Encore une fois, la température optimale observée est de 260 °C mais des résultats similaires sont obtenus à 240 °C. L'effet du temps de traitement isotherme fixé là aussi à 60 min et celui des phases de chauffage et refroidissement n'a pas été étudié.

Ce type de procédé de conversion hydrothermale génère des pressions autogènes de l'ordre de 50-160 bars pour lesquelles l'eau se trouve dans l'état sous critique, c'est le procédé de liquéfaction hydrothermale. Cette famille de procédé sera décrite dans la deuxième partie de ce chapitre.

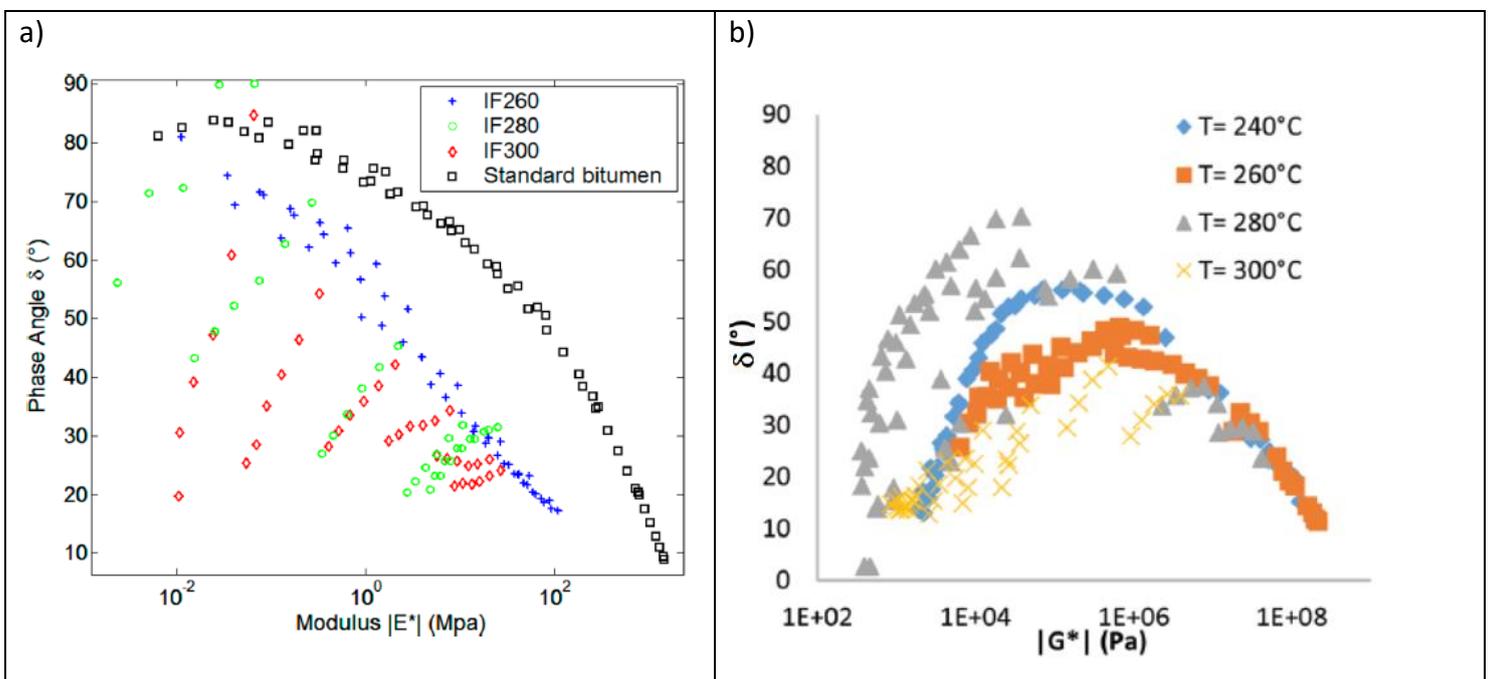


Figure 1-10 : Courbe de Black des phases hydrophobes obtenues après 1h de liquéfaction à différentes températures pour Scenedesmus (a) [45] et Spiruline (b) [17]

II) Procédés de conversion hydrothermale et applications aux micro-algues

Comme leur nom l'indique, les procédés de conversion hydrothermale font intervenir l'eau comme milieu réactionnel. Ils sont donc particulièrement intéressants pour le traitement des biomasses humides et en particulier des micro-algues. Celles-ci sont en effet cultivées à des concentrations très faibles dans l'eau et après récolte (floculation ou centrifugation), conduisent typiquement à des teneurs en eau de 80 %. Le traitement direct de ce type de mélange eau/biomasse permet d'éviter le recours énergivore au séchage (nécessaire pour des procédés de type pyrolyse). Les procédés hydrothermaux permettent d'utiliser l'eau sous-critique ou supercritique à la fois comme solvant et réactif. Pour cela il est nécessaire d'atteindre des températures et pressions élevées.

II.1) Le solvant eau

L'eau est dans un état liquide entre 0 et 100 °C et dans un état gazeux au-delà de 100 °C. Cette affirmation est vraie à pression normale. Les procédés de conversion hydrothermaux se déroulent dans des réacteurs fermés et étanches. Ainsi, l'eau, en dépassant les 100 °C ne se vaporise pas complètement en gaz. Dans l'enceinte fermée, la pression augmente du fait de la vaporisation partielle de l'eau et ce tant que la température augmente. Le terme de « Superheated water » est utilisé pour désigner de l'eau liquide ayant dépassé les 100 °C. Ce terme se traduit en français par eau subcritique. L'eau subcritique est liquide et stable avec la phase gaz située au-dessus, pour des températures comprises entre 100 °C et 374 °C. Au-delà des 374 °C et de la pression autogène de l'eau, d'environ 220 bars, l'eau passe dans l'état supercritique, et ne se distingue plus en une phase liquide et une phase gazeuse. L'eau supercritique est un fluide dont les caractéristiques physico-chimiques sont entre le liquide et le gaz. Lors de traitement hydrothermaux, l'eau peut donc être dans 3 « états » différents : l'état liquide, l'état gazeux et l'eau supercritique.

Pour l'eau, il est possible de tracer une courbe qui donne la pression qui règne dans l'enceinte fermée en fonction de la température appliquée. Cette courbe est la courbe de pression de vapeur saturante de l'eau. Il existe plusieurs modèles et équations pour calculer la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température. Ces modèles ont

Chapitre 1 : Contexte de l'étude et état de l'art

souvent une gamme de température dans laquelle ils sont valides [4]. Il est ainsi possible de citer la relation empirique de Duperray, qui est une assez bonne approximation entre 100 et 200 °C. Pour des températures plus élevées, la loi réelle de Clausius-Clapeyron est une bonne formule. Cependant, elle fait intervenir la chaleur latente de vaporisation de l'eau, qui est à considérer à pression constante. Pour toute la gamme de température sous-critique, soit entre 100 et 374 °C, l'équation d'Antoine fournit une très bonne approximation de la pression de vapeur saturante de l'eau, en utilisant que des constantes et la température. Elle est donnée par l'équation 1-13 :

$$\log_{10} \left(\frac{P_{vs}}{P^0} \right) = A - \frac{B}{C+T} \quad \text{Équation 1-13}$$

Les coefficients A, B et C sont constants et valent respectivement 8,14019, 1810,94 et 244,485. P_{vs} est la pression de vapeur saturante en Torr, P^0 est la pression unitaire et T en °C (adapté de [47]). La courbe obtenue en traçant cette équation est représentée en figure 1-11. Les domaines liquide et gazeux sont séparés par la courbe d'équilibre liquide-gaz. Dans un réacteur fermé en présence d'eau la pression est toujours égale à la pression de vapeur saturante (sauf pour le cas où la masse d'eau liquide au départ n'est pas assez grande pour fournir la pression souhaitée lorsqu'elle est vaporisée).

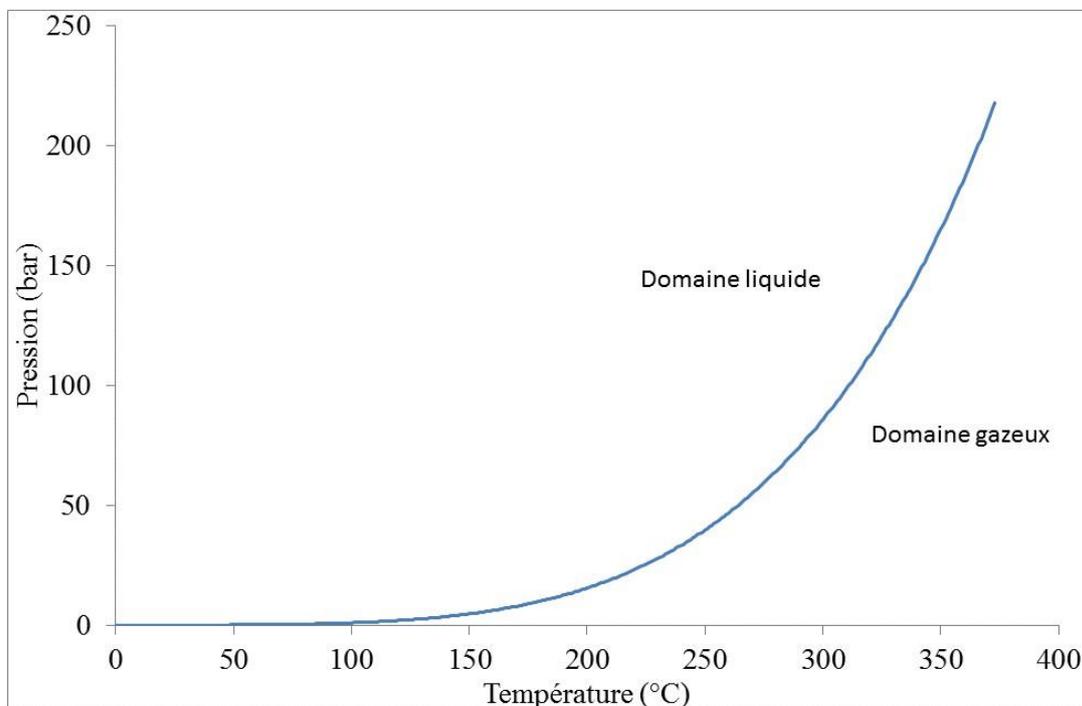


Figure 1-11 : Courbe de pression de vapeur saturante de l'eau

Chapitre 1 : Contexte de l'étude et état de l'art

L'eau portée à de telles températures, voit ses propriétés physico-chimiques changées. La masse volumique, la constante diélectrique, le produit ionique et la viscosité évoluent beaucoup avec la température. Ces changements sont listés dans le tableau 1-3, et ils permettent à l'eau de devenir un très bon solvant pour les molécules organiques [48] initiant les réactions chimiques lors des procédés de conversion hydrothermale.

	Eau standard	Eau subcritique		Eau supercritique
T (°C)	25	250	350	400
Pression autogène (bar)	0,035	40,1	165,5	220
Densité (g/cm ³)	1	0,8	0,6	0,1-0,3
Constante diélectrique (F/m)	78,5	27,1	14,1	5,9
Produit ionique (pK _e)	14	11,2	12	19,4
Viscosité (mPa.s)	0,89	0,11	0,064	0,03

Tableau 1-3 : Évolution des propriétés physico-chimiques de l'eau avec la température (adapté de [4], [49])

II.2) Conversion hydrothermale et analogie avec le processus géologique de formation du bitume

II.2.1) Les différents procédés de conversion hydrothermale

Les procédés hydrothermaux présentent une analogie avec le processus géologique de formation des hydrocarbures d'un point de vue procédé. La conversion hydrothermale se fait en voie humide, la biomasse est directement dans l'eau qui sert de solvant. Ce premier point est analogue aux micro-organismes présents au fond des océans après sédimentation, qui est la première étape du processus géologique. De plus, lors de l'enfouissement de cette fraction organique, les élévations de température et pression sont à l'origine de la transformation chimique de la matière organique. La conversion hydrothermale s'appuie aussi sur une augmentation de température et pression pour transformer la biomasse, dans des temps certes plus courts, mais avec une température plus élevée. Les différents procédés hydrothermaux se distinguent par la gamme de température à laquelle ils sont utilisés. Les températures et donc les pressions seront plus ou moins sévères, et transformeront la biomasse en conséquence. Le premier procédé hydrothermal se produit

pour des températures comprises entre 150 et 250 °C, ce qui induit des pressions de 5 à 40 bars [50], [51]. C'est la Carbonisation hydrothermale (HTC en anglais), et les temps de réaction sont souvent de plusieurs heures. C'est un procédé très utilisé dans l'agriculture et l'énergie, car il permet de transformer la biomasse en un solide noir avec une forte teneur en carbone, l'hydrochar [48], [52]. Pour des températures supérieures, entre 250 et 400 °C, un second procédé est mis en avant, la liquéfaction hydrothermale (HTL). Les pressions induites sont de l'ordre de 40 à 220 bars. La liquéfaction hydrothermale est majoritairement utilisée avec de l'eau subcritique, mais il est possible, entre 374 et 400 °C de faire de la liquéfaction hydrothermale avec de l'eau supercritique. La liquéfaction hydrothermale transforme la biomasse en une huile noire plus ou moins épaisse avec un fort rendement calorifique [48]. Si la température de travail dépasse les 400 °C, l'eau est complètement à l'état supercritique, et le procédé de gazéification en eau supercritique (SCWG) apparaît. Il en existe de deux sortes qui sont différenciables par les produits qu'ils forment. Entre 400 et 600 °C, le SCWG convertit la biomasse en gaz, à forte teneur en méthane. Au-delà de 600 °C, la biomasse est toujours transformée en gaz à forte teneur en dihydrogène et dioxyde de carbone. Ces trois procédés font partie de la famille des procédés de conversion hydrothermale. Un autre procédé, le reformage en phase aqueuse dont la gamme de température est entre 175 et 300 °C, n'est pas mentionné ici car il ne transforme pas la biomasse seul, mais a besoin de réactions catalytiques hétérogènes pour former l'hydrogène in situ [48]. La figure 1-12 consigne les procédés hydrothermaux cités sur la courbe de pression de vapeur saturante de l'eau, afin de repérer les températures de travail de chaque procédé.

Pour ce travail, seuls les procédés en eau subcritique seront étudiés (HTC et HTL en dessous du point critique). La carbonisation hydrothermale (HTC) et liquéfaction hydrothermale (HTL) permettent respectivement d'obtenir soit un charbon (bio-char), soit une huile (bio-crude). Ils ont tous les deux été appliqués à la biomasse microalgale. Néanmoins, la majorité des travaux décrits dans la littérature concernent le procédé HTL. Ce procédé fait l'objet de nombreuses études ces dernières années, pour sa capacité à transformer la biomasse humide en une huile pouvant servir de base à la fabrication de bio-carburants de 3^{ème} génération [53]–[58]. Mais la qualité d'une huile est un facteur difficile à définir, et il est délicat d'étudier l'impact des conditions expérimentales sur la qualité de

l'huile, tant elle peut avoir des intérêts différents. Une huile pour l'utilisation en liant bitumineux aura besoin de caractéristiques intrinsèques, notamment rhéologiques, différentes d'une huile pour l'application bio-carburant.

En ce sens, le procédé de liquéfaction n'est pas encore complètement compris, et l'impact des différentes conditions expérimentales n'est pas encore totalement explicité. La plupart des études se focalisent sur le rendement en huile, et essaient de le maximiser en faisant varier les conditions expérimentales. Les deux paramètres principaux sont la température et le temps de réaction, et sont les plus étudiés. Mais d'autres paramètres, secondaires à première vue, sont aussi importants, comme la vitesse de chauffe et de refroidissement, la nature du gaz de purge dans le réacteur, le taux de chargement du réacteur et le ratio algue/eau. [59], [60].

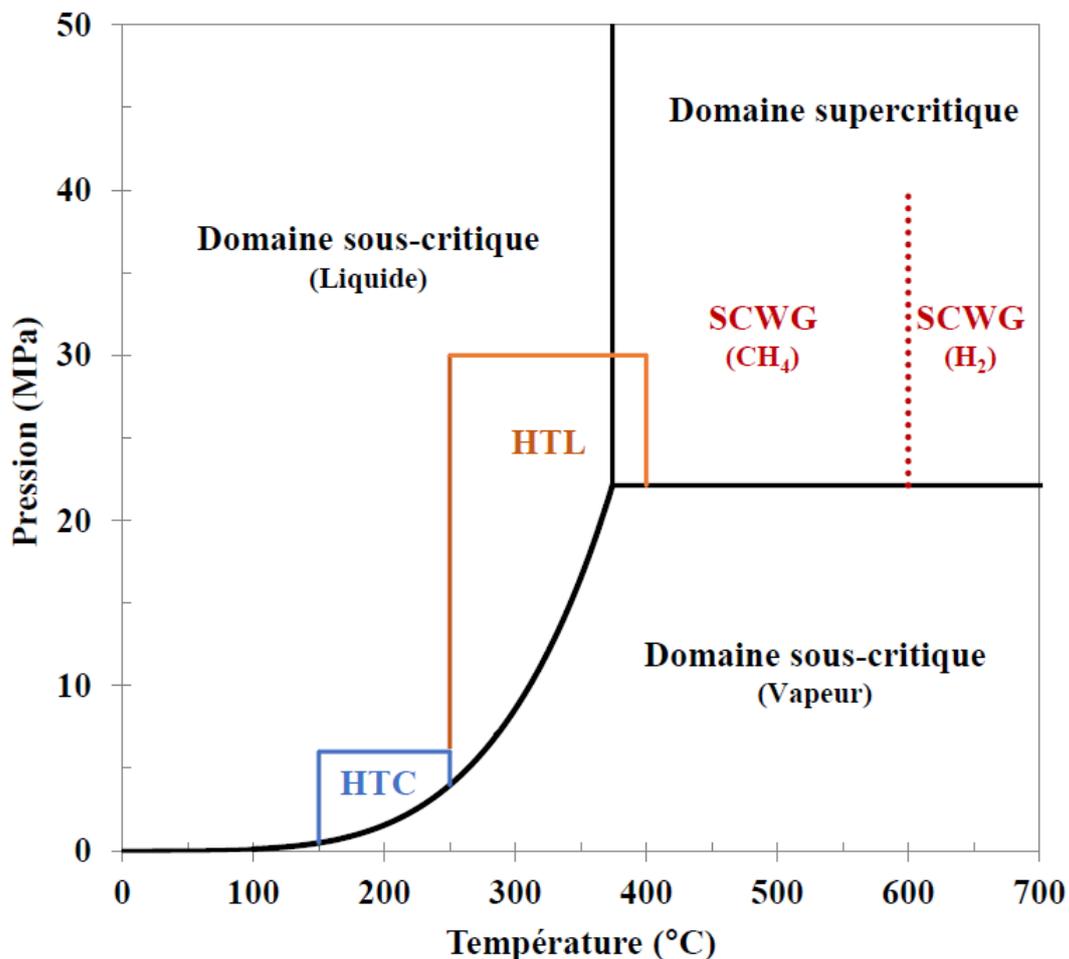


Figure 1-12 : Procédés de conversion hydrothermale en fonction de la température de travail (adapté de [48])

II.2.2) Produits obtenus par HTC et HTL

Parallèlement aux produits d'intérêt déjà cités (bio-char en HTC et bio-crude en HTL), ces procédés génèrent aussi une phase aqueuse, une phase gazeuse et des résidus solides (HTL) :

- La phase aqueuse obtenue après liquéfaction hydrothermale est une phase riche en nutriments et espèces chimiques, et de couleur orange [57]. La liquéfaction hydrothermale étant un procédé par voie humide, la phase aqueuse est souvent le produit majoritaire [61]. La phase aqueuse contient des composés organiques et azotés, souvent issus des protéines des micro-algues, ce qui rend son traitement post-liquéfaction plus compliqué [55], [59]–[62]. En effet, en vue de la mise au point d'un procédé éco-responsable, la phase aqueuse doit pouvoir être traitée sans laisser d'impacts d'un point de vue écologique. Certains travaux essayent d'inclure la phase aqueuse obtenue dans le procédé, en effectuant une liquéfaction hydrothermale avec la phase aqueuse d'une liquéfaction antérieure [63], [65]. La recirculation de la phase aqueuse a pour effet d'augmenter le rendement en bio-huile, grâce à la réaction de composés organiques et réactifs initialement présents dans la phase aqueuse. Cette idée est confortée par Valdez et al [66] après avoir effectué une liquéfaction hydrothermale de chaque phase obtenue lors d'une première liquéfaction. Ils montrent qu'il est possible, après avoir liquéfié une phase aqueuse à 350 °C pendant 10 min uniquement, d'obtenir environ 20 % de phase huileuse, 5 % de gaz et 2 % de résidus solides. D'autres travaux utilisent la phase aqueuse comme source nutritive pour la culture de nouvelles micro-algues en bassin [62], [64], [67]. La recirculation d'eau issue de liquéfaction dans les bassins de culture, permet de réduire la consommation en eau fraîche, et en nutriments à apporter à l'eau de culture. Des premiers résultats montrent que la phase aqueuse post liquéfaction doit être diluée avant de servir dans les bassins, pour limiter la toxicité des espèces azotées [62], [68].
- La phase gazeuse : Après liquéfaction hydrothermale, une augmentation de la pression dans le réacteur par rapport à la pression initiale est observable, signe de formation d'une phase gazeuse [4]. Le procédé de liquéfaction hydrothermale est un procédé permettant la désoxygénation de la biomasse. Or peu, voir pas, d'oxygène est présent dans l'huile, la phase aqueuse ou les résidus solides. Ainsi, la phase gazeuse est constituée en grande

partie de CO₂ [4], [61]. D'autres gaz, à l'état de traces peuvent être retrouvés, comme des alcanes et du monoxyde de carbone. Suivant l'atmosphère initiale, le gaz utilisé pour la liquéfaction hydrothermale est aussi présent en grande quantité.

- Les résidus solides sont composés de matière organique et inorganique. Ils constituent la phase carbonée majoritaire en HTC (bio-char), et minoritaire en HTL, généralement mélangée à la phase huile. La matière inorganique provient des cendres initialement présentes dans la micro-algue [57]. Les sels de culture, capturés par la micro-algue, peuvent se retrouver dans les résidus solides, notamment le calcium, sodium et chlore, puis en moindre mesure, du phosphore et du soufre [4], [61]. Les résidus solides comportent aussi de la matière organique non convertie lors de la liquéfaction hydrothermale [57]. Ainsi Valdez et al [66], ont pu obtenir à nouveau les produits de liquéfaction hydrothermale, en liquéfiant les résidus solides d'une ancienne liquéfaction. Après 10 min à 350 °C, les résidus solides sont totalement convertis. Une valeur seuil de 33 % en résidus solides de la seconde liquéfaction semble être atteinte, correspondant aux cendres de résidus solides de la première liquéfaction. Les résidus solides semblent se former aux premiers temps de la liquéfaction pour une température donnée. Une fois formés, ils se décomposent avec l'augmentation du temps de liquéfaction [53], [66].

La phase huileuse obtenue après liquéfaction hydrothermale est riche en composés et peut se séparer en deux grandes classes d'huiles. La fraction huileuse soluble dans le n-hexane forme l'huile légère (la light-oil), tandis que celle insoluble forme l'huile lourde (heavy-oil). L'huile légère (light-oil) est majoritairement composée des dérivés protéiniques et lipidiques (24 et 22 % respectivement), et de dérivés polysaccharidiques (10 %). Les dérivés sont de plusieurs natures. Les dérivés protéiniques, issus de la dégradation des protéines lors du procédé sont constitués de composés phénoliques, aromatiques azotés (pyridines...) et d'autre aminés. Les dérivés lipidiques sont constitués d'hydrocarbures linéaires, d'acides gras, d'alcools et cétones [69]. L'augmentation de la température de liquéfaction hydrothermale augmente le rendement en light-oil [58], [69]. L'augmentation du temps de réaction, jusqu'à 45min, favoriserait aussi la formation de light-oil [69]. Cependant, l'augmentation du ratio algue/eau a un effet négatif sur le rendement en light-oil. Lorsque ce ratio augmente, les composés dans la phase aqueuse peuvent se polymériser plus facilement pour former de plus gros composés qui passent dans la heavy-oil [69]. La

liquéfaction hydrothermale de la light-oil donne un rendement en produits hydrosolubles croissant en fonction du temps de réaction. Une fraction plus lourde, ou « heavy-oil », est assez vite formée mais se retransforme rapidement après 20 min. Le rendement en résidus solides reste stable aux alentours de 4 %. Enfin, aucun gaz n'est formé. Le fort rendement en phase aqueuse est explicable par la présence dans la light-oil de lipides, qui sont solubles dans le n-hexane, mais lorsqu'ils sont hydrolysés, produisent du glycérol, soluble dans l'eau [58], [66]. L'heavy-oil est la phase huileuse non extraite au n-hexane, mais solubilisée dans le dichlorométhane [58], [69]. Elle est constituée en grande partie (46 %) de dérivés protéiniques, puis en moindre partie de dérivés lipidiques (12 %) et polysaccharidiques (4 %) [69]. L'effet des paramètres du procédé sur le rendement en heavy-oil est peu clair. Ainsi Vo et al [69] et Song et al [58] sont en désaccord sur les mécanismes de création et destruction de l'heavy-oil. La liquéfaction hydrothermale de l'heavy-oil, permet d'obtenir à nouveau les phases obtenues par liquéfaction classique. Cependant, la liquéfaction de l'heavy-oil donne peu d'autres phases pour 10 min de réaction. Mais, lorsque le temps augmente, le rendement en produits hydrosolubles augmente jusqu'à 22 %. Il n'y a pas de formation de résidus solides, au contraire, ceux déjà présents initialement dans l'heavy-oil sont consommés. Une partie de l'heavy-oil est transformée en gaz de nature différente des gaz formés par la phase aqueuse. Les gaz issus de l'heavy-oil sont des alcanes (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4). Le gaz formé par la phase aqueuse est majoritairement du CO_2 [66].

Le tableau 1-4 présente les rendements prédits pour chaque produit issu de liquéfaction hydrothermale. Il est possible d'estimer les rendements en fonction de la température et du temps de réaction. Il est possible de privilégier l'une des phases (heavy-oil ou la light-oil). En restant en eau subcritique, les paramètres donnant le meilleur rendement pour chaque phase sont donnés par Song et al [58] :

- 340 °C, 40 min de réaction et ratio algue/eau = 0,1 rendement de 20 % en light-oil
- 260 °C, 75 min de réaction et ratio algue/eau = 0,2 rendement de 17,9 % en heavy-oil

Les basses températures, les longs temps de réaction et les hauts ratios a/w favorisent la formation d'heavy-oil. A forte température, au-dessus de 340 °C, les composés intermédiaires se décomposent dans la phase gaz [58], [66], [69]. Il est alors possible de trouver un optimum, afin de maximiser le rendement total en huile (heavy + light-oil). Selon

Chapitre 1 : Contexte de l'étude et état de l'art

Song et al [58], cet optimum est à : 260 °C, 58 min de réaction et ratio a/w 0,16 pour des rendements d'heavy-oil et light-oil respectifs de 14,35 % et 17,4 %.

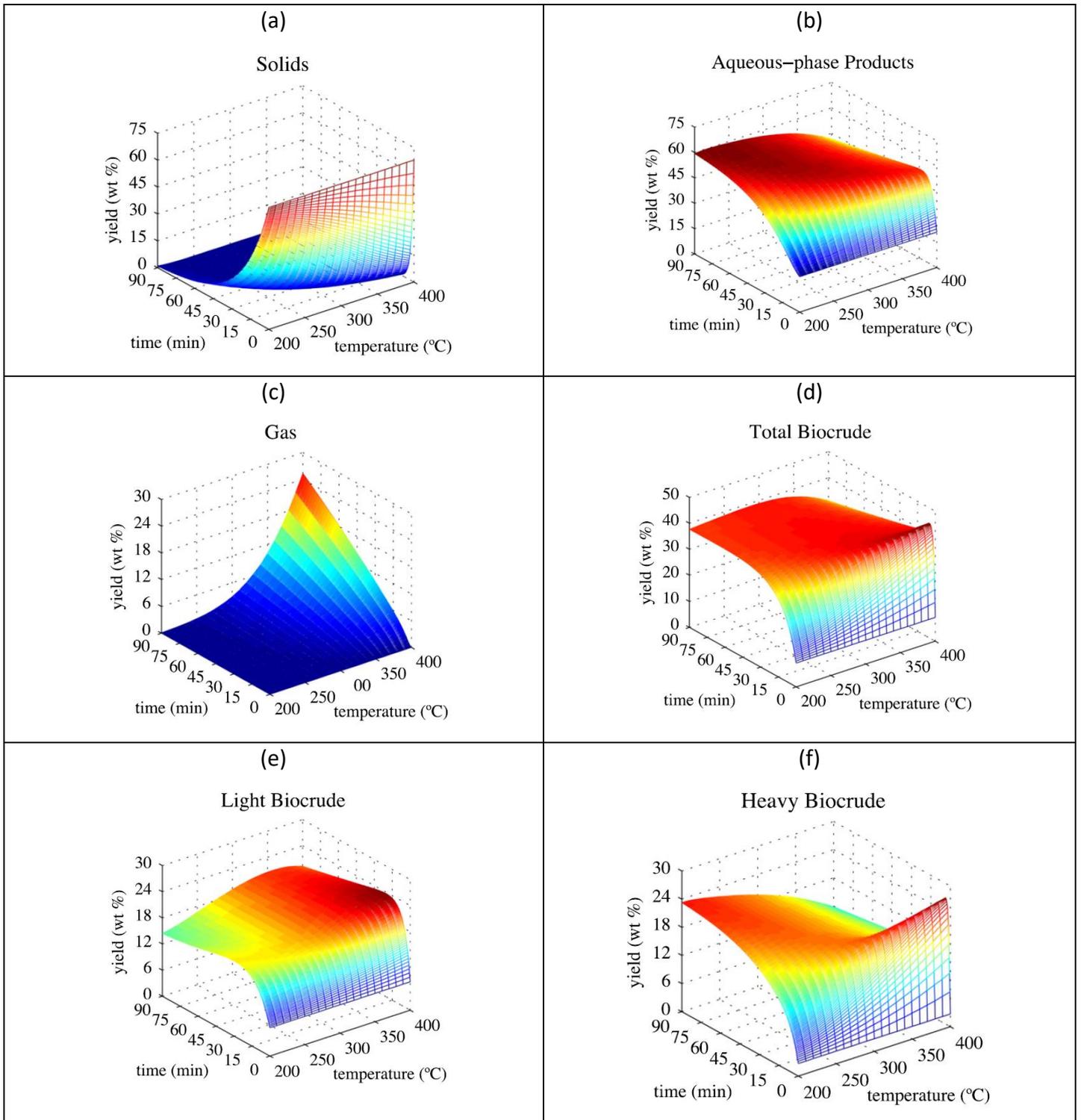


Tableau 1-4 : Nappes prédictives des rendements en résidus solides (a), produits hydrosolubles (b), gaz (c), bio-crude total (d), light bio-crude (e) et heavy bio-crude (f) après liquéfaction hydrothermale de Nannochloropsis (adapté de [66])

II.2.3) Notion de facteur de sévérité

Appliqués aux micro-algues, les procédés HTL et HTC peuvent dans une certaine mesure être considérés comme donnant lieu à une forme accélérée du processus géologique de formation du pétrole ou du bitume. Il est bien sûr utile de rappeler que les gammes de températures et de temps de réaction sont très différentes :

- La température de réaction est un paramètre clé pour la liquéfaction hydrothermale. Une augmentation de température dans la gamme de 250 à 350 °C augmente le rendement en bio-huile [54], [62], [70]. La température a ainsi un impact sur les réactions chimiques dominantes dans la réaction de liquéfaction hydrothermale et donc sur les propriétés de l'huile obtenue telle que la composition chimique [54], [70].
- Le temps de réaction (temps pendant lequel est maintenue l'isotherme de réaction) est un facteur pouvant influencer à moindre échelle le rendement en bio-huile. Pour la liquéfaction hydrothermale, des temps courts de réaction suffisent. Les rendements stagnent et baisse après des réactions de 2h [70], [71]. Pour des temps plus courts, le rendement en bio-huile augmente légèrement avec le temps de réaction [62]. Il est généralement assez difficile de recouper les informations entre les différentes études, car l'influence du temps de réaction est tributaire de la température de réaction. Un temps de réaction de 2 heures ne transformera pas la matière de la même manière à 250 °C qu'à 350 °C.

Aussi, afin de pouvoir comparer des traitements temps/température, le concept de facteur de sévérité (H factor) est utilisé. Ce H-factor est depuis longtemps utilisé dans l'industrie papetière, pour estimer un taux de délignification de la biomasse lignocellulosique. Ce H-factor a été modifié légèrement, pour donner une grandeur maintenant utilisée dans les travaux de liquéfaction hydrothermale, afin de coupler la température et le temps de réaction, pour parler de sévérité de réaction. [72]–[74]. Cette nouvelle grandeur est appelée le « Reaction ordinate », notée R_0 et définie selon :

$$R_0 = t * e^{\frac{T-T_{ref}}{14,75}} \quad \text{Équation 1-14}$$

Dans cette expression, T est en degré Celsius, t est le temps de réaction qui peut être exprimé en l'unité de temps souhaité. T_{ref} est une température de référence à partir de laquelle commencent les réactions chimiques (il est courant de prendre $T_{ref} = 100$ °C).

Chapitre 1 : Contexte de l'étude et état de l'art

Les gammes de valeurs de $\text{Log}(R_0)$ correspondant aux procédés HTC, HTL et au processus géologique sont données dans le tableau 1-5 ci-dessus. Pour le processus géologique, deux produits ont été pris en compte. D'une part les pétroles ($R_0 \approx 15-16$), et d'autre part les pyrobitumes ($R_0 = 17,5-18,5$). Pour estimer ces valeurs, un traitement de 60 millions d'années a été pris en compte pour le pétrole, à des vitesses d'enfouissement, et donc de chauffe, de 2,10 et 20 °C/million d'année pour une température maximale de 120 °C. Pour estimer les valeurs des pyrobitumes, un traitement de 60 millions d'années, avec des vitesses de chauffe de 2,10 et 20 °C a été pris en compte pour une température maximale de 200 °C [40], [41], [75], [76]. Pour estimer les valeurs de pressions du procédé géologique, une valeur moyenne de profondeur des océans, et donc de pression hydraulique a été prise en compte. Une profondeur moyenne entre 1000 et 3600 mètres, mène à une pression hydraulique de 100-360 bars. De plus, lors de l'enfouissement, la couche de croûte terrestre génère une pression supplémentaire. A 3000 mètres, profondeur moyenne de formation du pétrole, la pression générée est d'environ 880 bars. Ainsi, la pression totale qui peut régner dans la roche lors de la formation du pétrole est de 1240 bars environ.

Les valeurs de R_0 accessibles par les procédés HTC et HTL sont sensiblement plus faibles que celles du processus géologique. L'analogie entre les 2 processus est donc limitée.

Conditions	Pressions (bar)	Températures (°C)	Temps de réaction (h)	Log R_0
Processus géologique (décomposition enzymatique)	1240	15-50	$1,5 \cdot 10^{11}$	
Processus géologique (décomposition thermique)	1240	80-135	$(2-4) \cdot 10^{11}$	
Processus géologique total			$(3,5-5,5) \cdot 10^{11}$	15-18,5
HTL	50-160	250-350	1-3	6-9,5
HTC	5-50	150-250	3-10	2-6

Tableau 1-5 : Conditions de pression-température-temps pour les différents procédés de transformation de la biomasse ([40], [41], [75], [76])

L'équation 1-10 peut être généralisée pour tenir compte d'une histoire thermique non isotherme :

$$R_0 = \int_0^t e^{\frac{T(t)-100}{14,75}} dt \quad \text{Équation 1-15}$$

Lors d'un procédé de conversion hydrothermale réel, le terme $T(t)$ permet de prendre en compte une phase de chauffage et/ou de refroidissement entre la température initiale de la biomasse et la température de conversion hydrothermale. Cependant, les vitesses de chauffe et de refroidissement ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) sont des facteurs peu étudiés, et dont l'influence n'est pas clairement définie [55], [77]. Ce sont des paramètres importants mais dont l'impact va dépendre des autres paramètres déjà fixés. Une vitesse de chauffe élevée est censée améliorer la fragmentation de la biomasse et la formation de produits carbonisés [54], [60]. Ainsi une augmentation de la vitesse de chauffe peut augmenter le rendement en bio-huile, sans changer la composition de celle-ci. Afin de pouvoir étudier l'influence de la vitesse de chauffe, plusieurs types de chauffage peuvent être mis en place. Pour des vitesses de chauffage faibles, le four à convection peut être utilisé, alors que les vitesses de chauffe fortes sont obtenues par induction ou par bain de sable, d'huile ou de sels [66], [78], [79]. Afin de refroidir le réacteur de liquéfaction hydrothermale, une trempe est effectuée dans la majorité des cas [57]–[59], [62], [63], [69], [80]. Certaines études couplent cette trempe avec un refroidissement interne du réacteur grâce à un serpentin de refroidissement plongé dans le milieu réactionnel [66], [81]. Il est aussi possible de refroidir le réacteur à l'aide d'air comprimé [82], [83]. Les effets de la vitesse de refroidissement sont aussi peu clairs. Une même vitesse de refroidissement n'aura pas le même impact si la réaction de liquéfaction hydrothermale s'est déroulée à forte température et longtemps que si elle s'est déroulée durant un laps de temps court et à faible température [60], [78].

Le facteur R_0 est un facteur qui augmente lorsque le temps de réaction augmente, et lorsque la température de réaction augmente. Il est plus sensible à l'augmentation de température, du fait du facteur exponentiel.

II.2.4) Autres paramètres du procédé

a) Ratio biomasse/eau et taux de chargement

Un couple de paramètre assez peu étudié et dont l'impact est mal connu sur le rendement en bio-huile est à prendre en compte. Le ratio massique algue/eau, et le taux de chargement du réacteur. Ces deux paramètres peuvent être regroupés comme étant le paramètre de concentration effective en micro-algues. Il est néanmoins plus intéressant de les étudier séparément du fait de leur impact différent sur le système [4], [59]. Le ratio algue/eau détermine la quantité de micro-algue et d'eau. Un ratio faible indique que l'eau, solvant et réactif, est prédominante, favorisant les réactions chimiques d'hydrolyse sur les micro-algues. L'eau est à la fois solvant et réactif pour les composés chimiques issus des réactions de liquéfaction. Il est alors possible de trouver un optimum, pour ne pas avoir trop de micro-algues et ainsi avoir assez de solvant pour stabiliser les fragments, tout en ayant assez de micro-algues pour former le maximum de bio-huile [54], [58], [59], [61]. Cependant, l'optimum du ratio algue/eau (ratio a/w) diffère selon l'espèce de micro-algue utilisée [4]. Le taux de chargement du procédé se définit selon :

$$\text{Taux de chargement} = \frac{\text{Volume eau} + \text{Volume micro-algue}}{\text{Volume réacteur}} \quad \text{Équation 1-16}$$

Il impacte le volume de gaz disponible et donc, en conditions subcritiques, la quantité d'eau qui doit se vaporiser. Le taux de chargement a un impact sur la rigidité des huiles obtenues. Plus le taux est élevé, moins le matériau est visqueux [4]. Dans le cas de la production de bio-bitume, des plans d'expérience menés lors de travaux antérieurs [46] ont permis de déterminer un taux de chargement optimum, de 70 % pour un ratio biomasse/eau de 20 % ce qui correspond à la teneur en eau typique de la biomasse microalgale.

Ces valeurs, supposées optimales pour l'obtention de bio-bitume, seront utilisées. De plus, un autre paramètre moins étudié dans le procédé de liquéfaction hydrothermale fera l'objet d'approfondissements.

b) Enthalpie de réaction

La thermocinétique du procédé de liquéfaction hydrothermale est l'un des verrous scientifiques qui reste à lever pour mieux comprendre ce procédé. Pour quantifier la chaleur de réaction de la transformation de biomasse via la liquéfaction hydrothermale, la plupart

des rares études se basent sur des mesures de calorimétrie différentielle à balayages (DSC) [4], [84]. Dans une étude sur la biomasse lignocellulosique, Funke et al [84] ont pu mesurer une chaleur de réaction pour la liquéfaction hydrothermale du bois et de la cellulose pure à 260 °C. Ainsi ils trouvent une réaction exothermique, de 0,76 kJ/g, pour le bois, et de 1 kJ/g pour la cellulose.

D'autres études portent sur des réacteurs de liquéfaction hydrothermale. Qu'ils soient fermés [85], ou bien en continu [86], les réacteurs permettent de traiter une quantité de biomasse bien plus importante que la DSC. Ainsi, les erreurs liées à une prise d'échantillonnage hétérogène sont minimisées. Cependant, ils sont aussi plus massifs et la mesure d'une chaleur de réaction de liquéfaction peut être perturbée par les pertes thermiques si le réacteur n'est pas parfaitement calorifugé. C'est dans cette optique que l'équipe de Merzari et al [85], a réalisé une liquéfaction hydrothermale de pâte d'agave et de fraction organique des déchets solides municipaux. Pour la pâte d'agave, la réaction de liquéfaction hydrothermale de 3h à 250 °C est une réaction exothermique avec une valeur de chaleur de réaction de 3,9 kJ/g. Pour les déchets municipaux, une réaction exothermique est aussi notée pour une liquéfaction de 3h à 220 °C, avec une valeur de 7,3 kJ/g. La connaissance de l'estimation d'une chaleur de réaction pour le procédé HTL permettrait de mieux concevoir des réacteurs en continu. L'équipe de Briand et al [86] travaille néanmoins sur des mesures de chaleur de réaction directement dans un réacteur en continu. La liquéfaction de marc de cassis semble être légèrement exothermique selon le procédé de chauffage appliqué et varie entre 1,3 et 4 kJ/g.

A ce jour cependant, aucune étude de mesure de chaleur de réaction sur une biomasse microalgale n'a été trouvée. Or la biomasse microalgale est une biomasse complexe au niveau de sa composition. Ainsi, lors de conversion hydrothermale, beaucoup de réactions chimiques et sous-réactions peuvent avoir lieu, ce qui peut engendrer une forte chaleur de réaction contrairement à des biomasses plus simples. En effet, la majeure partie des études citées se portent sur la biomasse lignocellulosique [84]–[86], et relèvent une énergie de 1 à 3 kJ/g. Or la biomasse microalgale est composée de polysaccharides, mais aussi de lipides et protéines, qui peuvent apporter une source supplémentaire de réaction exothermique. Cette hypothèse peut en partie se confirmer avec les résultats de liquéfaction sur les déchets organiques municipaux [85]. Ces déchets doivent être composés en plus

grande partie de protéines et lipides. L'analyse élémentaire donne d'ailleurs pour les déchets municipaux un taux d'azote égal au double de celui de la pâte d'agave (indicateur de la présence de protéines) alors que le taux d'oxygène est aussi plus bas pour les déchets que la pâte, et peut être l'indicateur de présence de longues chaînes lipidiques, pauvre en oxygène. La liquéfaction de cette biomasse plus riche en protéines et lipides donne une réaction beaucoup plus exothermique, de l'ordre de 7,3 kJ/g [85].

La chaleur de réaction du procédé HTL est l'une des questions ouvertes, qui entrave le développement d'unités de production en continue. La nature endothermique ou exothermique de la réaction de liquéfaction hydrothermale va influencer sur la conception du procédé en continu, notamment sur les échangeurs de chaleur, qui doivent dans un cas fournir de la chaleur, et dans l'autre en retirer [87].

c) Taille des réacteurs et mise à l'échelle

La plupart des études de liquéfaction hydrothermale se font à l'échelle laboratoire, sur de petits réacteurs, type Batch, dont le volume varie de quelques millilitres [58] à quelques litres [88]. La biomasse et l'eau sont introduites dans le réacteur ensuite scellé, et la réaction de liquéfaction se produit dans le réacteur.

Les réacteurs Batch sont utilisés dans des études cinétiques, de rendement et de chemins réactionnels. En effet les études cinétiques sont réalisables en contrôlant la vitesse de chauffe, par immersion du Batch dans un bain de sels [79] ou sable [89], ou par l'utilisation d'un système inductif [66], et en contrôlant la vitesse de refroidissement par trempe du Batch [64]. Les études de rendement sont possibles grâce à la facilité de récupération des différentes phases après liquéfaction hydrothermale. Une fois la réaction terminée, le réacteur Batch est ouvert afin de récupérer la phase aqueuse par versage, puis la phase hydrophobe par dissolution dans un solvant organique comme le dichlorométhane [4], [17]. Enfin les études de chemins réactionnels sont aussi faisables par liquéfaction hydrothermale de composés modèles [48], [90]. Néanmoins les réacteurs Batch peuvent difficilement être envisageables pour une production à hauts volumes de bio-huile. Les réacteurs sont de faibles volumes, et il est nécessaire de chauffer, refroidir, prélever et nettoyer le réacteur à chaque liquéfaction, ce qui induit des temps morts importants.

Dans une optique de production à grande échelle, les réacteurs de liquéfaction en continu ont vu le jour. Ils diffèrent des réacteurs Batch par une alimentation continue en biomasse et donc une réaction de liquéfaction et une récupération des produits en continu. La spécificité des réacteurs en continu est donc d'inclure un système d'alimentation de la biomasse, à l'aide de pompes en amont de la partie « réacteur » où la liquéfaction aura lieu [61], [91]. Il faut pouvoir contrôler le débit d'alimentation, afin que la biomasse passe assez de temps dans la partie « réacteur », soit convertie convenablement, et sorte ensuite dans la chambre de séparation [61], [81]. Une fois que la biomasse convertie quitte la partie « réacteur », elle doit être refroidie à température ambiante pour pouvoir procéder à la séparation des produits. Afin de refroidir, les produits passent à travers des échangeurs de chaleur pour récupérer une partie de l'énergie [81]. Une fois les produits refroidis et la pression redescendue, les gaz et les liquides sont séparés.

III) La Spiruline comme micro-algue modèle

La Spiruline est l'une des espèces de micro-algue les plus cultivées, du fait notamment de sa valeur nutritionnelle élevée, et sa capacité à produire des pigments à forte valeur ajoutée. Cette filière générant des coproduits et des déchets à valoriser, elle constitue un modèle intéressant pour cette étude.

III.1) Généralités et caractérisation

La classification de la Spiruline connue aujourd'hui est divisée comme telle :

- Son règne est celui des bactéries procaryotes (plus précisément des eubactéries)
- Elle fait partie de la division des cyanobactéries, d'ordre des Oscillatoriales, de famille des Phormidiaceae et est un représentant du genre *Arthrospira*

Il est important de noter que la Spiruline est utilisée à ce jour pour l'alimentation humaine, animale et dans des travaux de recherches pour la fabrication de carburants de 3^{ème} génération. Ce n'est pas une espèce du genre *Spirulina*, mais bien une espèce du genre *Arthrospira*. Le genre *Spirulina* existe bien, et regroupe aussi des cyanobactéries, mais qui ne sont pas comestibles et n'ont aucune valeur nutritionnelle. Les deux genres *Arthrospira* et *Spirulina* ont longtemps été confondus, si bien que le terme de « Spiruline » est rentré dans le langage courant. L'espèce « *Spirulina platensis* » devrait donc s'appeler « *Arthrospira*

platensis », mais pour des questions de commodité, le terme *Spirulina platensis*, ou « *Spirulina sp.* » sera utilisé. De plus, dans les discussions suivantes, et pour l'intégralité de ce travail, le terme Spiruline renverra bien à l'espèce comestible *Arthrospira platensis* représentée sur la figure 1-13.



Figure 1-13 : *Arthrospira platensis* vue au microscope

Les algues-bleues et donc la Spiruline sont apparues sur Terre il y a 3,5 milliards d'années. La Spiruline a pu capter le CO₂ dissout dans l'eau, et produire de l'oxygène via la photosynthèse, et ainsi permettre de fournir une atmosphère respirable aux autres formes de vie [92], [93]. C'est une micro-algue d'environ 250-350 µm de long mais dont le filament est recourbé en forme héliocoïdale. Selon le milieu dans lequel la Spiruline est cultivée, sa composition interne peut changer. Néanmoins, la Spiruline est une micro-algue composée essentiellement de protéines (55 à 70 %) [92], [93], ce qui est plus comparé aux viandes ou poissons. De plus, de par l'absence de parois cellulaires, les protéines issues de la Spiruline se digèrent mieux. Enfin, la Spiruline est aussi composée de lipides, glucides, vitamines, minéraux et oligoéléments.

La Spiruline est présente naturellement dans les océans et rivières, mais est aussi cultivée de manière industrielle. La culture de Spiruline est en plein essor du fait de ses nombreux domaines d'application, tels que l'alimentation humaine ou animale, les bio-matériaux et la cosmétique. Ainsi, partant d'une production mondiale de 5 tonnes en 1975, puis de 3 500 tonnes en 2000 [4], elle est estimée à 20 000 tonnes en 2017 [94]. En France, de grandes entreprises se lancent dans le pari de la production de masse de Spiruline. C'est le cas de Global EcoPower en 2018, qui lance le projet, dans l'Aude, de construire une unité de production de 53 000 m² qui produirait 45 tonnes de Spiruline par an [95]. La société

Algosource, partenaire de ce projet, a investi en 2017 trois millions d'euros dans la création d'une unité de bio-raffinage de la Spiruline [96]. La Spiruline commence peu à peu à gagner le titre « d'or bleu ». La Spiruline se vend actuellement entre 500 et 1000 euros la tonne, mais les bio-produits issus de la Spiruline, peuvent se vendre entre 10 000 et 15 000 euros la tonne [97]. Certaines estimations, se basant sur les résultats de l'année 2018 (346 millions de dollars engrangés), prévoient un résultat de 779 millions de dollars pour l'année 2026 [98].

III.2) Algoraffinerie en voie humide et conversion hydrothermale

Outre les conditions de culture et de récolte présentées en annexe (voir annexe 1), une des clés du développement industriel de la filière micro-algues réside dans le concept d'algoraffinerie. Il s'agit de valoriser au mieux les différentes fractions de la biomasse produite, en utilisant le minimum d'énergie. Typiquement après récolte, la Spiruline constitue une biomasse humide (avec environ 80 % d'eau). Une des voies possibles consisterait donc à extraire des métabolites d'intérêt en voie humide, puis à valoriser le résidu en conversion hydrothermale, sans avoir recours au séchage.

De par sa composition chimique variée, la Spiruline trouve diverses applications dans plusieurs domaines. La Spiruline est composée de lipides, polysaccharides, protéines, pigments, minéraux et oligo-éléments, et chacune de ces fractions peut être valorisée dans une chaîne de valorisation nommée « Algoraffinerie ». La forte proportion en nutriments et oligo-éléments fait de la Spiruline une substance de choix pour l'alimentation humaine et animale. La Spiruline est un atout majeur pour la lutte contre la malnutrition, et plusieurs études, notamment en Afrique portent sur ce sujet [92], [93]. La Spiruline est utilisée en complément alimentaire dans des plats et peut ainsi réduire la malnutrition protéinique et prévenir le syndrome de kwashiorkor [93]. La richesse en protéine de la Spiruline pour un faible apport calorifique est aussi un atout chez les sportifs. Des études sont en cours pour déterminer si la prise de Spiruline en complément alimentaire, permet de mieux soutenir l'effort et de mieux récupérer. Enfin, la Spiruline peut aussi subvenir à certains régimes alimentaires, comme les végétariens, véganes et flexitariens. Pour toutes ces personnes, la Spiruline est un apport de choix en plusieurs vitamines.

La Spiruline est aussi utilisée en complément alimentaire pour l'alimentation animale. Si certains utilisent la Spiruline pour l'alimentation des animaux domestiques, la plus grande utilisation se fait pour les animaux d'élevage terrestre (bétail et volaille) ou aquatique (aquaculture). Pour les animaux terrestres, il est possible de substituer la nourriture avec de la Spiruline. Des études sont en cours, pour savoir quelles nourritures peuvent être remplacées par la Spiruline [92]. La Spiruline est déjà utilisée en tant que substituant des tourteaux oléagineux. Les bienfaits d'une alimentation en Spiruline ne sont pas encore véritablement démontrés, mais il semblerait que la fertilité, la qualité des œufs et la croissance des animaux soient modifiées. Ces études sont difficiles à interpréter du fait que l'assimilation de la Spiruline par les différentes espèces animales est une inconnue. Pour l'alimentation des espèces aquatiques, la Spiruline peut substituer les farines de poisson, ou même alimenter le zooplancton dans les aquacultures. De même que pour le bétail, les effets de prise de Spiruline sont assez incertains, mais il semblerait que la chair de carpes Koï et crevettes soit plus colorée. Des études sur les coquilles Saint-Jacques et autres poissons d'élevages ont aussi été menées [92].

D'autres domaines se focalisent plus sur certaines molécules d'intérêt de la Spiruline. Les secteurs de la cosmétique et de la pharmaceutique utilisent certaines de ces molécules pour leurs effets antimicrobiens, antiviraux, anticoagulantes et agent cicatrisant. Bon nombre d'entreprises cosmétiques commercialisent des produits contenant des micro-algues. Parmi les molécules d'intérêt les plus connues, la phycocyanine et le calcium-spirulan sont très souvent utilisés dans les médicaments. La phycocyanine est une protéine pigmentaire utilisée par la micro-algue dans le cycle de la photosynthèse. Elle représente environ 15 % du poids total de la Spiruline et est donc responsable de sa couleur bleu-vert [99]. C'est d'ailleurs l'un des seuls colorants bleus naturels autorisé en tant que colorant alimentaire. La phycocyanine est très recherchée pour ses propriétés anti-oxydante et anti-radicalaire, et est commercialisée en tant que complément alimentaire. C'est par exemple le cas de l'entreprise Algosource (Alpha-Biotech, Asserac, France, partenaire du projet Algoroute) [100] qui propose une chaîne de valorisation de la Spiruline par extraction de phycocyanine. Cette entreprise cultive de la Spiruline et commercialise un extrait riche en phycocyanine, le Spirulysat®. En fonction de la saison et des méthodes de récolte, la composition de l'algue varie, mais le protocole d'extraction reste le même. La récolte de

Spiruline est congelée en attendant le traitement, puis est réchauffée à 25 °C avant d'être centrifugée. Ceci résulte en deux fractions. Une phase solide qui est un sous-produit de l'extraction, et la phase aqueuse qui est ensuite purifiée via un procédé confidentiel, pour obtenir une solution buvable contenant au moins 0,08 % en poids de phycocyanine. L'entreprise Algosource, prévoit en 2020 d'augmenter sa capacité de production afin de pouvoir conditionner 80 millions d'ampoules de Spirulysat par an. La figure 1-14 propose une pyramide d'applications des micro-algues comme la Spiruline, en compilant le prix de vente, la valeur ajoutée, et les volumes à produire.

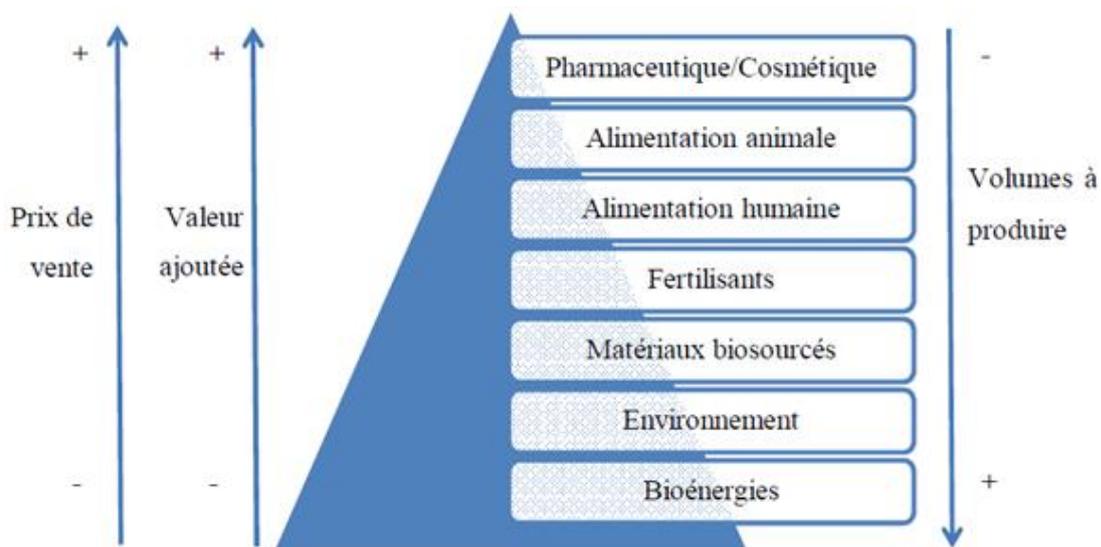


Figure 1-14 : Domaines d'application des micro-algues et valeurs ajoutées

III.3) Composition des résidus de production utilisables en conversion hydrothermale

Le procédé d'extraction de la phycocyanine par l'entreprise Algosource génère aussi un sous-produit, une phase solide de micro-algue. Cette phase solide, les résidus de Spiruline, est composée des restes de l'extraction, à savoir des lipides, protéines, polysaccharides, pigments et d'eau résiduelle. La composition de ces sous-produits, appelés Spirugrass, peut être comparée à celles des biomasses microlagales étudiées dans la littérature en liquéfaction hydrothermale, comme le montre le diagramme ternaire Lipides / Protéines / Carbohydrates de la figure 1-15.

Chapitre 1 : Contexte de l'étude et état de l'art

Les 2 points en orange représentent 2 lots typiques de la production de l'entreprise Algosource. Ces points se situent dans le voisinage des 2 grandes populations de biomasses microalgales étudiées en conversion hydrothermale dans la littérature (points en vert) qui sont respectivement riches en protéines ou riches en lipides. La population la plus représentée est celle riche en protéines. Le résidu Spirugrass correspondant constitue donc une biomasse microalgale modèle car correspondant à une filière industrielle existante et de composition « standard ».

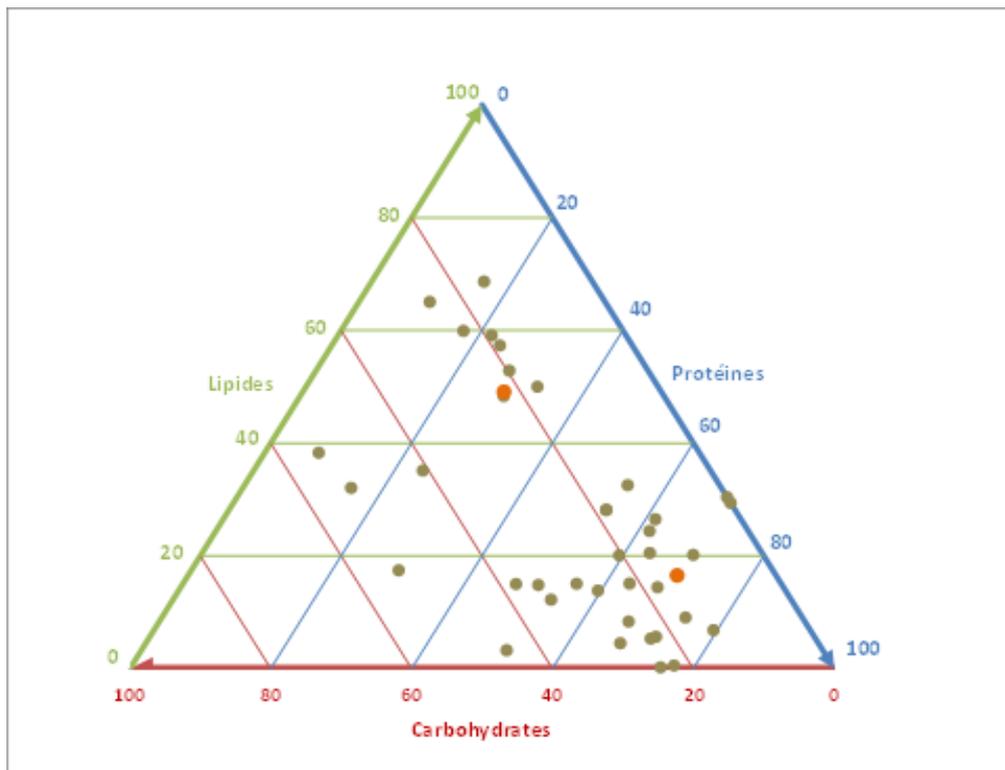


Figure 1-15 : Diagramme ternaire Lipides/Carbohydres/Protéines des micro-algues utilisées dans la littérature. Les points orange représentent les micro-algues utilisées dans le projet Algoroute (% massique).

Conclusion

Face au contexte de risque de pénurie de bitumes pétroliers à long ou moyen terme, l'alternative qui sera étudiée dans cette thèse se distingue des autres par son caractère « inspiré par la nature » et plus particulièrement par le processus géologique de formation des bitumes naturels et du pétrole.

Il s'agit en effet de produire directement un liant à partir de biomasse microalgale par conversion hydrothermale à des températures de l'ordre de 260 °C. Dans ce type de procédé, l'eau est dans un état sous critique et joue un double rôle de solvant et de réactif. Les conditions permettant l'obtention d'un matériau ayant la signature rhéologique d'un bitume se situe à la frontière entre deux procédés. Le premier dit de carbonisation hydrothermale (HTC) conduisant à des bio-chars pour des températures allant typiquement de 200 à 250 °C. Le second dit de liquéfaction hydrothermale (HTL) généralement étudié pour la production de bio-crude à des températures supérieures à 250 °C (typiquement aux alentours de 300 °C). L'introduction du concept de facteur de sévérité a permis de comparer ces procédés avec le processus géologique de formation du pétrole et des bitumes naturels, dont ils se rapprochent qualitativement, mais pas quantitativement.

Parmi les paramètres du procédé conduisant à la formation du bitume, certains sont peu connus, et seront étudiés dans les chapitres suivants :

- le temps de traitement isotherme à 260 °C, fixé à 60 minutes dans les précédentes études.
- l'enthalpie de réaction, a priori exothermique d'après les rares données disponibles dans la littérature pour d'autres biomasses traitées en HTC.
- l'influence du facteur de sévérité et des phases de chauffage et refroidissement.

Pour cela, les résidus issus de l'Algoraffinerie en voie humide de la micro-algue Spiruline apparaissent comme une biomasse humide modèle. Il s'agit en effet de la micro-algue actuellement la plus cultivée et les résidus industriels disponibles (localement auprès de l'entreprise Algosource) possèdent une composition en lipides, protéines et polysaccharides similaire à la majorité des biomasses microalgales déjà étudiées en HTL/HTC.

Chapitre 1 : Contexte de l'étude et état de l'art

Il est aussi nécessaire de développer un réacteur de conversion hydrothermale adapté à cette étude et une méthodologie, qui sera décrite au chapitre suivant.

Références

- [1] « Bitume_info_Numero_Special_1.pdf ».2005.
https://www.eurobitume.eu/public_downloads/Magazines/Bitume_info_Numero_Special_1.pdf
- [2] A. Themeli, « Étude du potentiel d'emploi des bitumes naturels dans la production des liants bitumineux dur et des enrobés à module élevé ». 2015. Thèse Université de Strasbourg
- [3] « Raffinage pétrolier : principe, fonctionnement, acteurs et raffinerie ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/raffinage-petrolier>. [Consulté le: 10-déc-2019].
- [4] M. Audo, « Evaluation du potentiel rhéologique d'huiles issues de microalgues pour des applications en tant que matériaux de substitution aux bitumes », oct. 2013. Thèse Université de Nantes
- [5] D. Lesueur, « La Rhéologie des Bitumes : Principes et Modification », 2002.
<https://www.semanticscholar.org/paper/La-Rh%C3%A9ologie-des-Bitumes-%3A-Principes-et-Lesueur/ad5f2f0522043bfa5b93a2d9fe750e8fbff3d17f>
- [6] N. Tachon, « Nouveaux types de liants routiers à hautes performances, à teneur en bitume réduite par addition de produits organiques issus des agroressources », thesis, Toulouse, INPT, 2008.
- [7] M. Mouazen, « Évolution des propriétés rhéologiques des enrobés bitume, vers une loi vieillissement/viscosité », sept. 2011. Thèse Mines Paris Tech
- [8] E. Behzadfar, « Viscoelastic properties and constitutive modelling of bitumen », *Fuel*, vol. 108, p. 391-399, juin 2013.
- [9] L. Boucard, *Déstabilisation des émulsions de bitume et évaluation du comportement à l'interface huile/eau*. Nantes, 2016.
- [10] D. Lesueur, « The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 145, n° 1-2, p. 42-82, janv. 2009.
- [11] E. Chailleux, G. Ramond, C. Such, et C. de L. Roche, « A mathematical-based master-curve construction method applied to complex modulus of bituminous materials », *Road Mater. Pavement Des.*, vol. 7, n° sup1, p. 75-92, janv. 2006.
- [12] Y. M.E, « (PDF) Determination of Williams-Landel-Ferry constants for a food polymer system: Effect of water activity and moisture content », *ResearchGate*. [En ligne]. Disponible sur: https://www.researchgate.net/publication/241289048_Determination_of_Williams-Landel-Ferry_constants_for_a_food_polymer_system_Effect_of_water_activity_and_moisture_content. [Consulté le: 14-sept-2020].
- [13] B. Vural Kok, « Evaluation of high temperature performance of SBS + Gilsonite modified binder - ScienceDirect », 2011. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236111002833>. [Consulté le: 10-déc-2019].
- [14] M. Porto, Bitumen and Bitumen Modification: A Review on Latest Advances. 2019. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.mdpi.com/2076-3417/9/4/742/htm>. [Consulté le: 10-déc-2019].
- [15] Airey, « (PDF) Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified bitumens | Gordon Airey - Academia.edu ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.academia.edu/21153712/Rheological_evaluation_of_ethylene_vinyl_acetate_polymer_modified_bitumens. [Consulté le: 10-déc-2019].
- [16] G. Airey, « Use of Black Diagrams to Identify Inconsistencies in Rheological Data.pdf ». Road materials and pavement design, 2002. <https://doi.org/10.1080/14680629.2002.9689933>
- [17] I. Borghol *et al.*, « Biosourced analogs of elastomer-containing bitumen through hydrothermal liquefaction of Spirulina sp. microalgae residues », *Green Chem.*, vol. 20, n° 10, p. 2337-2344, mai 2018.

- [18] O. Asthakova, « OBTAINING OF COUMARONE-INDENE RESINS BASED ON LIGHT FRACTION OF COAL TAR 4. BITUMEN-POLYMER BLENDS WITH PARTICIPATION OF COUMARONE-INDENE RESINS WITH EPOXY GROUPS ». 2019. <https://doi.org/10.23939/chcht13.01.112>
- [19] S. Pyshyev, « polymer modified bitumen review.pdf ». 2016. *Chemistry and chemical technology* Vol. 10, No 4(s)
- [20] E. Rojo, M. Fernández, J. J. Peña, B. Peña, M. E. Muñoz, et A. Santamaría, « Rheological aspects of blends of metallocene-catalyzed atactic polypropylenes with bitumen », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 44, n° 9, p. 1792-1799, sept. 2004.
- [21] C. Ouyang, « Preparation and properties of styrene–butadiene–styrene copolymer/kaolinite clay compound and asphalt modified with the compound », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 87, n° 2, p. 309-317, févr. 2005.
- [22] M. Alexandre, « Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 28, n° 1-2, p. 1-63, juin 2000.
- [23] T. Minowa, « Oil production from algal cells of *Dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction », *Fuel*, vol. 74, n° 12, p. 1735-1738, déc. 1995.
- [24] « entire_shell_sr16.pdf ». Shell, 2016. Sustainability report 2016 <https://reports.shell.com/sustainability-report/2016/servicepages/download-centre.html>
- [25] © ROUTES DE FRANCE, <https://www.routesdefrance.com/penurie-de-bitume-5261/>
- [26] © ROUTES DE FRANCE, <https://www.routesdefrance.com/penurie-de-bitume-point-sur-la-situation-au-4-juillet-2019-5274/>
- [27] « Fermeture de 20 à 30 raffineries d'ici 2035 en Europe - Energies Fossiles - L'EXPANSION - LA CHAÎNE ENERGIE ». [En ligne]. Disponible sur: https://energie.lexpansion.com/energies-fossiles/fermeture-de-20-a-30-raffineries-d-ici-2035-en-europe_a-31-8286.html. [Consulté le: 10-déc-2019].
- [28] Routes de France, 2018. https://www.routesdefrance.com/wp-content/uploads/Enqu%C3%AAtes_mensuelles_Juillet_Ao%C3%BBt_Septembre_2018.pdf
- [29] O. Pinomaa, « Dyeable pavement material », 15-août-1988. Brevet. <https://patents.google.com/patent/US5021476A/it>
- [30] M. Ballie, « Liant de nature végétale pour la réalisation de matériaux pour le bâtiment et/ou les travaux publics », 08-avr-2004. Brevet. <https://patents.google.com/patent/EP1466878B1/fr>
- [31] C. Rodrigues, « Binder composition and asphalt mixture », 06-mai-2010. Brevet. <https://patents.google.com/patent/WO2010128105A1/de>
- [32] « Eurovia France - Séquoia® enduit au liant végétal », *Eurovia*. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.eurovia.fr/nos-solutions/par-familles/applications-particulieres/sequoia-enduit-au-liant-vegetal>. [Consulté le: 11-déc-2019].
- [33] M. Metwally, « Development of Non-Petroleum Based Binders for Use in Flexible Pavements ». 2010. https://lib.dr.iastate.edu/intrans_reports/17/?utm_source=lib.dr.iastate.edu%2Fintrans_reports%2F17&utm_medium=PDF&utm_campaign=PDFCoverPages
- [34] C. Vaca-Garcia, « Matériau De Revêtement Destine a La Construction Routiere », WO/2010/003838, 14-janv-2010.
- [35] Y. Yang, « Intermediate pyrolysis of organic fraction of municipal solid waste and rheological study of the pyrolysis oil for potential use as bio-bitumen », *J. Clean. Prod.*, vol. 187, p. 390-399, juin 2018.
- [36] Q. T. K. Michele, D. Blaise, L. Boubker, et M. M. L. Brice, « Procédé De Fabrication D'un Liant, Notamment Destine A L'élaboration Et/ou L'enrobage De Granulats Ou Encore Entrant Dans La Composition De Matrices Pour La Fabrication De Biocomposites », FR 2935375 A1, 04-sept-2008.
- [37] L. Jampolski, M. Tomasi Morgano, H. Seifert, T. Kolb, et N. Willenbacher, « Flow Behavior and Aging of Pyrolysis Oils from Different Feedstocks », *Energy Fuels*, vol. 31, n° 5, p. 5165-5173, mai 2017.

- [38] « combustibles.fossiles.rtf ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www2.ggl.ulaval.ca/personnel/bourque/s3/combustibles.fossiles.html>. [Consulté le: 23-oct-2019].
- [39] L. Flesinski, *Étude de la stabilité des émulsions et de la rhéologie interfaciale des systèmes pétrole brut/eau : influence des asphaltènes et des acides naphthéniques*. 2011. Thèse Université de Pau
- [40] Y. Guo, « Hydrothermal liquefaction of low-lipid microalgae to produce bio-crude oil ». 2012. <http://hdl.handle.net/2142/34502>
- [41] « Comment se forment pétrole, gaz et charbon ? – Jean-Marc Jancovici ». [En ligne]. Disponible sur: <https://jancovici.com/transition-energetique/petrole/comment-se-forment-petrole-gaz-et-charbon/>. [Consulté le: 23-oct-2019].
- [42] A. Mort, « Mécanismes de formation et évolution des pyrobitumes dans les réservoirs pétroliers : cas naturels et approches expérimentales. » 2004. Thèse Université d'Orléans.
- [43] E. Chailleux, « Transformation par liquéfaction hydrothermale de résidus de biomasse en vue de l'obtention d'un liant alternatif », *Agence nationale de la recherche*. [En ligne]. Disponible sur: <https://anr.fr/Projet-ANR-16-CE08-0017>. [Consulté le: 12-déc-2019].
- [44] « WO2015044891 VISCOELASTIC MATERIAL PRODUCED BY HYDROTHERMAL LIQUEFACTION OF MICROALGAE ». Brevet. Disponible sur: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2015044891>. [Consulté le: 19-févr-2020].
- [45] M. Audo *et al.*, « Subcritical Hydrothermal Liquefaction of Microalgae Residues as a Green Route to Alternative Road Binders », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, n° 4, p. 583-590, avr. 2015.
- [46] Audo Mariane, « Évaluation du potentiel rhéologique d'huiles issues de microalgues pour des applications en tant que matériaux de substitution aux bitumes ». oct-2013.
- [47] Dortmund Data Bank, « Vapor Pressure Calculation by Antoine Equation (Water) ». [En ligne]. Disponible sur: <http://ddbonline.ddbst.de/AntoineCalculation/AntoineCalculationCGI.exe?component=Water>. [Consulté le: 18-sept-2019].
- [48] M. Déniel, « Etude de la production de bio-huile par liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires et de leurs molécules modèles » 2016. Thèse Mines Albi.
- [49] ThermExcel Tables Physical characteristics of boiling water, « Boiling water, Density, Specific enthalpy, sensible heat, absolute, atmospheric, gauge pressure, point ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.thermexcel.com/english/tables/eaubou1.htm>. [Consulté le: 18-sept-2019].
- [50] S. M. Heilmann *et al.*, « Hydrothermal carbonization of microalgae », *Biomass Bioenergy*, vol. 34, n° 6, p. 875-882, juin 2010.
- [51] K. Y. Park, « Characterized hydrochar of algal biomass for producing solid fuel through hydrothermal carbonization », 2018. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852418303419>. [Consulté le: 08-nov-2019].
- [52] H. Liu, « Hydrothermal carbonization of natural microalgae containing a high ash content », 2019. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236119303709>. [Consulté le: 08-nov-2019].
- [53] S. Guo, « A simple modeling approach for characteristics analysis of hydrothermal liquefaction products from low-lipid aquatic plants » 2017. Disponible sur: https://www.researchgate.net/publication/318255211_A_simple_modeling_approach_for_characteristics_analysis_of_hydrothermal_liquefaction_products_from_low-lipid_aquatic_plants. [Consulté le: 05-sept-2019].
- [54] J. Akhtar et N. A. S. Amin, « A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, n° 3, p. 1615-1624, avr. 2011.

- [55] K.-Q. Tran, « Fast Hydrothermal Liquefaction of Native and Torrefied Wood », *Energy Procedia*, vol. 105, p. 218-223, mai 2017.
- [56] S. S. Toor, « Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies », *Energy*, vol. 36, n° 5, p. 2328-2342, mai 2011.
- [57] R. Shakya *et al.*, « Influence of biochemical composition during hydrothermal liquefaction of algae on product yields and fuel properties », *Bioresour. Technol.*, vol. 243, n° Supplement C, p. 1112-1120, nov. 2017.
- [58] W. Song, « Bio-oil production from hydrothermal liquefaction of waste Cyanophyta biomass: Influence of process variables and their interactions on the product distributions », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, n° 31, p. 20361-20374, août 2017.
- [59] J. L. Faeth et P. E. Savage, « Effects of processing conditions on biocrude yields from fast hydrothermal liquefaction of microalgae », *Bioresour. Technol.*, vol. 206, p. 290-293, avr. 2016.
- [60] B. Zhang, « Thermal effects on hydrothermal biomass liquefaction ». 2008.
- [61] C. Tian, B. Li, Z. Liu, Y. Zhang, et H. Lu, « Hydrothermal liquefaction for algal biorefinery: A critical review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, n° Supplement C, p. 933-950, oct. 2014.
- [62] Laura Garcia Alba, « Hydrothermal Treatment (HTT) of microalgae Evaluation of the process as conversion method in an algae biorefinery concept ». *Energy & fuels*, nov-2011. <https://doi.org/10.1021/ef201415s>
- [63] Y. Hu, S. Feng, Z. Yuan, C. Xu, et A. Bassi, « Investigation of aqueous phase recycling for improving bio-crude oil yield in hydrothermal liquefaction of algae », *Bioresour. Technol.*, vol. 239, n° Supplement C, p. 151-159, sept. 2017.
- [64] W.-T. Chen *et al.*, « Hydrothermal liquefaction of mixed-culture algal biomass from wastewater treatment system into bio-crude oil », *Bioresour. Technol.*, vol. 152, n° Supplement C, p. 130-139, janv. 2014.
- [65] Z. Zhu, « Hydrothermal liquefaction of barley straw to bio-crude oil: Effects of reaction temperature and aqueous phase recirculation », *Appl. Energy*, vol. 137, p. 183-192, janv. 2015.
- [66] P. Valdez, « A reaction network for the hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp. », *Algal Res.*, vol. 2, n° 4, p. 416-425, oct. 2013.
- [67] Y. Zhou, L. Schideman, G. Yu, et Y. Zhang, « A synergistic combination of algal wastewater treatment and hydrothermal biofuel production maximized by nutrient and carbon recycling », *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, n° 12, p. 3765-3779, nov. 2013.
- [68] P. Biller *et al.*, « Nutrient recycling of aqueous phase for microalgae cultivation from the hydrothermal liquefaction process », *Algal Res.*, vol. 1, n° 1, p. 70-76, mai 2012.
- [69] T. K. Vo, S.-S. Kim, H. V. Ly, E. Y. Lee, C.-G. Lee, et J. Kim, « A general reaction network and kinetic model of the hydrothermal liquefaction of microalgae *Tetraselmis* sp. », *Bioresour. Technol.*, vol. 241, n° Supplement C, p. 610-619, oct. 2017.
- [70] D. López Barreiro, W. Prins, F. Ronsse, et W. Brilman, « Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: State of the art review and future prospects », *Biomass Bioenergy*, vol. 53, n° Supplement C, p. 113-127, juin 2013.
- [71] L. Ramirez, « Production de bio-carburants de 3eme generation ». 2014. Thèse Université de Lyon
- [72] J. L. Faeth, P. J. Valdez, et P. E. Savage, « Fast Hydrothermal Liquefaction of *Nannochloropsis* sp. To Produce Biocrude », *Energy Fuels*, vol. 27, n° 3, p. 1391-1398, mars 2013.
- [73] F. Cheng, « Hydrothermal liquefaction of high- and low-lipid algae: Bio-crude oil chemistry », *Appl. Energy*, vol. 206, p. 278-292, nov. 2017.
- [74] N. Abatzoglou, E. Chornet, K. Belkacemi, et R. P. Overend, « Phenomenological kinetics of complex systems: the development of a generalized severity parameter and its application to lignocellulosics fractionation », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 47, n° 5, p. 1109-1122, avr. 1992.
- [75] R. Bounaceur, *Modélisation cinétique de l'évolution thermique des pétroles dans les gisements*. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2001. Thèse INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

- [76] P. Ungerer, « Kinetic modelling of oil cracking » 1988. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0146638088902380>. [Consulté le: 20-févr-2020].
- [77] Lopez-Gonzalez, « Kinetic analysis and thermal characterization of the microalgae combustion process by thermal analysis coupled to mass spectrometry », *ResearchGate*, 2013. Disponible sur: https://www.researchgate.net/publication/259126361_Kinetic_analysis_and_thermal_characterization_of_the_microalgae_combustion_process_by_thermal_analysis_coupled_to_mass_spectrometry. [Consulté le: 05-sept-2019].
- [78] S. Brand, F. Hardj, J. Kim, et D. J. Suh, « Effect of heating rate on biomass liquefaction: Differences between subcritical water and supercritical ethanol », *Energy*, vol. 68, n° Supplement C, p. 420-427, avr. 2014.
- [79] G. Oliveux, *Influence des conditions d'hydrolyse sous-critique sur le recyclage des matériaux composites fibres de verre / résine polyester insaturé : influence des conditions et de la structure de la résine sur les cinétiques réactionnelles*. 2012. Thèse Université de Nantes.
- [80] S. Leow, J. R. Witter, D. R. Vardon, B. K. Sharma, J. S. Guest, et T. J. Strathmann, « Prediction of microalgae hydrothermal liquefaction products from feedstock biochemical composition », *Green Chem.*, vol. 17, n° 6, p. 3584-3599, juin 2015.
- [81] P. Biller, B. K. Sharma, B. Kunwar, et A. B. Ross, « Hydroprocessing of bio-crude from continuous hydrothermal liquefaction of microalgae », *Fuel*, vol. 159, n° 10.1016/j.fuel.2015.06.077, p. 197-205, juin 2015.
- [82] L. Sheng, « Prediction model of biocrude yield and nitrogen heterocyclic compounds analysis by hydrothermal liquefaction of microalgae with model compounds », *Bioresour. Technol.*, vol. 247, p. 14-20, janv. 2018.
- [83] X. Tang, C. Zhang, Z. Li, et X. Yang, « Element and chemical compounds transfer in bio-crude from hydrothermal liquefaction of microalgae », *Bioresour. Technol.*, vol. 202, n° Supplement C, p. 8-14, févr. 2016.
- [84] A. Funke et F. Ziegler, « Heat of reaction measurements for hydrothermal carbonization of biomass. », *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n° 16, p. 7595-7598, août 2011.
- [85] F. Merzari, « Hydrothermal Carbonization of Biomass Design of a Bench-Scale Reactor for Evaluating the Heat of Reaction.pdf ». 2018. <https://doi.org/10.3303/CET1865008>
- [86] M. Briand, « Heat of reaction of hydrothermal liquefaction reactions », Conference Pyroliq 2019. https://dc.engconfintl.org/cgi/viewcontent.cgi?article=1006&context=pyroliq_2019
- [87] A. Lee, « Technical issues in the large-scale hydrothermal liquefaction of microalgal biomass to biocrude », *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 38, p. 85-89, avr. 2016.
- [88] J. . Marin-Batista, « Valorization of microalgal biomass by hydrothermal carbonization and anaerobic digestion », 2019. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852418316481?via%3Dihub>. [Consulté le: 08-nov-2019].
- [89] D. Hietala, « A quantitative kinetic model for the fast and isothermal hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp. », *Bioresour. Technol.*, vol. 214, p. 102-111, août 2016.
- [90] G. Teri, L. Luo, et P. E. Savage, « Hydrothermal Treatment of Protein, Polysaccharide, and Lipids Alone and in Mixtures », *Energy Fuels*, vol. 28, n° 12, p. 7501-7509, déc. 2014.
- [91] J. Wagner, « Design and operation of an inexpensive, laboratory-scale, continuous hydrothermal liquefaction reactor for the conversion of microalgae produced during wastewater treatment », *Fuel Process. Technol.*, vol. 165, p. 102-111, oct. 2017.
- [92] L. Escarfail, « Etat de l'art sur la Spiruline » 2017. Disponible sur: <https://www.calameo.com/books/002916736ab42e08081f9>. [Consulté le: 12-déc-2019].
- [93] N. Niangoran, « Optimisation de la culture de la Spiruline en milieu contrôlé éclairage et estimation de la biomasse ». 2017. Thèse Université de Toulouse.

Chapitre 1 : Contexte de l'étude et état de l'art

- [94] « The Spirulina and its Organic culture », *Hyes*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.hyes.eu/en/spirulina/>. [Consulté le: 13-déc-2019].
- [95] « Global EcoPower va construire la plus grande unité de production de spiruline en France », *Les Echos*, 04-juin-2018. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.lesechos.fr/2018/06/global-ecopower-va-construire-la-plus-grande-unite-de-production-de-spiruline-en-france-991737>. [Consulté le: 13-déc-2019].
- [96] « AlgoSource parie 3 millions d'euros sur les vertus de la spiruline », *Les Echos*, 03-janv-2017. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.lesechos.fr/2017/01/algosource-parie-3-millions-deuros-sur-les-vertus-de-la-spiruline-1113948>. [Consulté le: 13-déc-2019].
- [97] B. Andrade, « Production and characterization of Spirulina sp. LEB 18 cultured in reused Zarrouk's medium in a raceway-type bioreactor », *Bioresour. Technol.*, vol. 284, p. 340-348, juill. 2019.
- [98] A. M. Research, « Global Spirulina Market to Reach \$779 Million by 2026 at 10.6% CAGR: Allied Market Research ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.prnewswire.com/news-releases/global-spirulina-market-to-reach-779-million-by-2026-at-10-6-cagr-allied-market-research-300846199.html>. [Consulté le: 13-déc-2019].
- [99] « Phycocyanine - AlgoSource Group ». [En ligne]. Disponible sur: <https://algosource.com/fr/phycocyanine/>. [Consulté le: 16-déc-2019].
- [100] « AlgoSource - Votre expert en microalgues ». [En ligne]. Disponible sur: <https://algosource.com/fr/>. [Consulté le: 16-déc-2019].

Chapitre 2 : Méthodologie et développements expérimentaux

Chapitre 2 : Méthodologie et développement expérimentaux	64
Introduction	65
I) Matières premières	65
I.1) Biomasse microalgale	65
I.1.1) Origine et composition	65
I.1.2) Analyse élémentaire et contenu énergétique théorique.....	67
I.2) Bitumes Pétroliers	68
I.3) Solvants et réactifs	69
II) Dispositifs et protocoles expérimentaux de conversion hydrothermale.....	69
II.1) Protocole de chargement et cycles de température	70
II.2) Instrumentation du réacteur	71
II.3) Systèmes de chauffage, de refroidissement et régulation thermique	73
II.3.1) Systèmes fournis par le constructeur.....	73
II.3.2) Systèmes mis au point au laboratoire	76
a) Dispositif combinant collier chauffant et isolation thermique du réacteur	76
b) Système de chauffage par induction.....	78
c) Système de trempe par jet air/eau.....	79
II.4) Essais de conversion hydrothermale en calorimètre DSC.....	81
III) Protocoles de récupération des produits et bilans	82
IV) Caractérisation des phases hydrophobes	84
IV.1) Composition	84
IV.1.1) Analyse élémentaire et taux de cendre	84
IV. 1.2) Chromatographie d'exclusion stérique.....	84
IV.2) Structure.....	85
a) Diffraction de rayons X	85
b) Suivi de la cristallisation par DSC.....	86
IV.3) Rhéométrie dynamique	86
Conclusion	87
Références	88

Introduction

Ce second chapitre a pour objectif de présenter techniques et dispositifs expérimentaux qui ont permis l'obtention des résultats présentés dans les chapitres 3, 4 et 5 :

Dans un premier temps, les matériaux utilisés sont présentés, en commençant par la matière première microalgale, mais aussi les bitumes pétroliers qui serviront de référence pour les propriétés rhéologiques.

La deuxième partie concerne les expériences de conversion hydrothermale et les développements expérimentaux effectués à partir du réacteur commercial de 300 mL utilisé. Ces développements concernent d'une part l'instrumentation, thermique en particulier, et d'autre part différents systèmes de chauffage et refroidissement permettant un contrôle de la thermique du procédé. Un système de chauffage rapide par induction et un dispositif de trempe par jet air /eau ont, en particulier, été développés.

Enfin, le protocole de récupération des produits après conversion hydrothermale, permettant l'estimation de leurs rendements est présenté, ainsi que les techniques utilisées pour leur caractérisation en termes de composition, de structure et de propriétés. En particulier celles des phases hydrophobes brutes et de la phase huileuse isolée après sa filtration.

I) Matières premières

I.1) Biomasse microalgale

I.1.1) Origine et composition

Comme vu au chapitre précédent, la biomasse microalgale modèle choisie pour ce travail de thèse est issue d'une filière existante de culture et valorisation de la Spiruline. Cette biomasse a été fournie par AlgoSource (Alpha-Biotech, Asserac, France). Cette société cultive de la Spiruline sp. et commercialise des extraits riches en phycocyanine. Après cette première valorisation, un co-produit constitué des résidus de biomasse est obtenu, actuellement commercialisé après lyophilisation et broyage sous le nom de « Spirugrass ». Cette biomasse, utilisée en conversion hydrothermale se présente donc sous forme de poudre (figure 2-1) avec des particules de taille variable comme le montre l'observation au microscope.

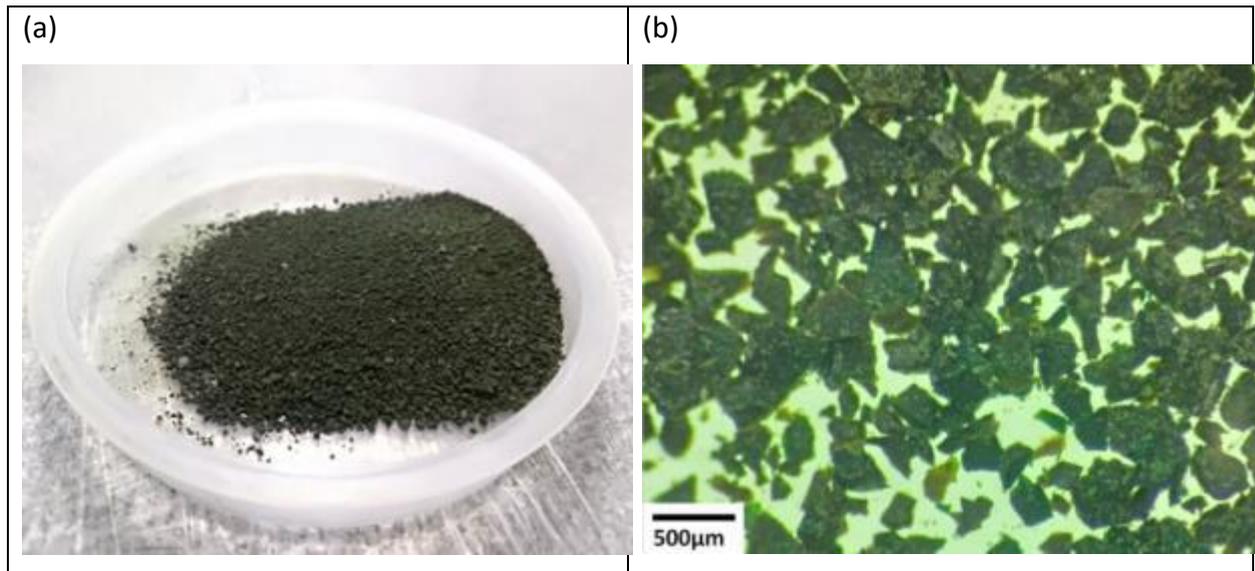


Figure 2-1 : Biomasse Spirugrass en poudre utilisée en liquéfaction hydrothermale (a) et vue sous microscope optique (b)

Déjà utilisée dans des travaux antérieurs sur la production de bio-bitume par liquéfaction hydrothermale [1], la Spirugrass présente l'avantage d'être un co-produit issu d'une filière existante. Cependant selon la saison et les conditions de récolte, les compositions de la biomasse microalgale initiale et donc du Spirugrass peuvent varier. Les essais de conversion hydrothermale ont été réalisés avec un seul lot de production de Spirugrass de manière à avoir une composition constante. La teneur en eau, mesurée par perte de masse après 1 heure à 105 °C sur des échantillons de 1 g est de $(5,0 \pm 0,4)$ % en masse.

Les principaux constituants de la biomasse sèche sont donnés dans le tableau 2-1. Ils sont définis par :

- Taux de cendres mesuré par analyse thermogravimétrique sur des échantillons de 25 mg de Spirugrass chauffés à 600 °C pendant 1 heure sous atmosphère oxydante. La masse résiduelle correspondant aux cendres. (voir protocole détaillé en annexe 1)
- Taux de lipide déterminé par la méthode de Folch [2] et Bligh&Dyer [3] (protocole détaillé en annexe 2)
- Taux de protéine déterminé par la méthode de Lowry [4] (protocole détaillé en annexe 3)
- Taux carbohydrates déterminé par la méthode de Dubois [5] (protocole détaillé en annexe 4)
- Taux d'autres constituants égal à 100 % moins la somme des taux mesurés ci-dessus.

Chapitre 2 : Méthodologie et développements expérimentaux

Ce dernier est très important, comparable au taux de protéines, le plus élevé mesuré. La première remarque à faire vient de la méthode de dosage des sucres et protéines. Pour les protéines, l'étalon utilisé (BCA) est dépendant de la protéine dosée et de la composition en protéines de l'échantillon. Il est donc possible de mal doser certaines protéines présentes dans la micro-algue. Le pourcentage de protéines obtenu est un ordre de grandeur. Pour un dosage fiable du taux de protéines, la méthode Kjeldahl peut être utilisée car elle donne un profil en acide aminé de l'échantillon. Cependant cette méthode est bien plus compliquée à réaliser. Pour le dosage des sucres, le dosage se fait sur une gamme étalon de glucose, qui amène le même biais que le dosage des protéines. Ainsi le taux de sucres est aussi un ordre de grandeur.

Composant	Pourcentage (% en masse)
Cendres ^a	8,0 ± 2,1
Protéines ^a	39,1 ± 1,2
Lipides ^a	9,3 ± 1,5
Carbohydrates ^a	7,9 ± 1,2
Autres	35,7 ± 6,0

Tableau 2-1 : Composition chimique de la Spirugrass utilisée dans ce travail. (Mesures faites sur la biomasse lyophilisée.^a valeurs obtenues sur des échantillons sans humidité.

1.1.2) Analyse élémentaire et contenu énergétique théorique

Les teneurs en carbone (%C), azote (%N), soufre (%S) et hydrogène (%H) dans la partie organique de la biomasse sèche (hors cendres et humidité) ont été déterminées par analyse élémentaire (protocole détaillé en annexe 5). La teneur en oxygène (%O) est ensuite calculée à l'aide de l'équation 2-1 :

$$\%O = 100 - \%C - \%N - \%S - \%H$$

Équation 2-1

Chapitre 2 : Méthodologie et développements expérimentaux

Les valeurs sont données dans le tableau 2-2. En prenant en compte le taux de cendres qui correspond essentiellement aux minéraux, il est possible de calculer les pourcentages massiques pour l'ensemble de la biomasse sèche pour chaque élément E :

$$\%E_{\text{biomasse sèche}} = 100 \times \frac{\%E_{\text{mesuré}}}{100 - \text{Taux de cendres}} \quad \text{Équation 2-2}$$

Les valeurs obtenues (tableau 2-2) permettent de calculer le Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS) de la biomasse sèche à l'aide de la corrélation proposée par Channiwala et Parikh [6]:

$$\text{PCS} = 0,3491 \%C + 1,1783 \%H + 0,1005 \%S - 0,1034 \%O - 0,0151 \%N - 0,0211 \%Cendre$$

Équation 2-3

Soit une valeur de PCS = 21,4 MJ/kg

Éléments	% massique calculé (partie organique)	% massique mesuré (biomasse sèche)
Cendres	-	8,0
C	51,5	47,4
N	11,1	10,2
S	1,7	1,6
H	7,2	6,6
O	28,5	26,2

Tableau 2-2 : Analyse élémentaire de la Spirugrass

1.2) Bitumes Pétroliers

Les échantillons de bitumes pétroliers, utilisés comme références pour la caractérisation rhéologique, ont été fournis par l'IFSTTAR. Trois bitumes conventionnels ont ainsi été analysés. Un bitume conventionnel « mou » de grade 50/70, un « dur » de grade 10/20, et un bitume additivé en élastomères (Biophalt). Une analyse élémentaire du bitume conventionnel de grade 50/70 est présentée dans le tableau 2-3.

Éléments	% massique mesuré (partie organique)
Cendres	0
C	85,5
N	1,0
S	3,6
H	9,9
O	0

Tableau 2-3 : Analyse élémentaire du bitume « mou » de grade 50/70

I.3) Solvants et réactifs

Le Dichlorométhane (pur à 99,9 %), utilisé dans la récupération des phases hydrophobes après liquéfaction hydrothermale, a été acheté chez Honeywell.

L'eau osmosée, utilisée dans les liquéfactions hydrothermales, a été produite par un osmoseur ASD Smart2Pure Standard (ASD LABO).

La cellulose microcristalline (Avicel Ph101, taille de particule moyenne 50 μm), utilisée dans les études comparatives DSC, a été achetée chez Aldrich.

II) Dispositifs et protocoles expérimentaux de conversion hydrothermale

Les expériences de conversion hydrothermale ont été réalisées sur un réacteur agité de 300 mL avec un bâti fixe (figure 2-2) Il s'agit d'un réacteur haute pression commercial muni d'un disque de rupture plaqué or dimensionné pour supporter des pressions de 180 bars (Modèle 4566 de Parr Instrument Company, USA) qui a été instrumenté de manière à permettre d'étudier la thermique du procédé. Il a été utilisé avec différents systèmes de chauffage et refroidissement permettant des vitesses de chauffage et refroidissement plus ou moins importantes entre la température ambiante (typiquement 25 °C) et la température du plateau isotherme fixée à 260 °C.

II.1) Protocole de chargement et cycles de température

Pour chaque expérience, 45 g de Spirugrass (masse sèche 42,7 g) et 180 mL d'eau osmosée sont introduits dans le réacteur à 25 °C. Cela correspond à un ratio biomasse/eau de 0,25 (20 % en masse de biomasse humide). Afin d'éliminer l'air présent dans le réacteur, des purges d'azote ont été effectuées 3 fois. Enfin, une pression initiale d'azote de 1 bar est appliquée.

La température utilisée pour la régulation thermique du réacteur est mesurée par un thermocouple (TR pour « régulation ») situé à 14,8 mm du fond de la cuve du réacteur. Une vitesse d'agitation constante de 100 tr/min est appliquée tout au long du cycle de température imposée démarre à 25 °C après remplissage du réacteur. Le réacteur est chauffé jusqu'à atteindre une température de régulation de 260 °C. Une fois atteinte, cette température est maintenue. Le temps de maintien à l'isotherme est appelé « temps de réaction », et dure de 0 minutes (trempe immédiate) à 6h. Les expériences de conversion hydrothermale de la biomasse microalgale ont été dupliquées. De plus les mêmes conditions expérimentales ont été appliquées au réacteur contenant uniquement les 180 mL d'eau osmosée, afin d'étudier l'influence de la présence de biomasse sur la thermique du procédé.

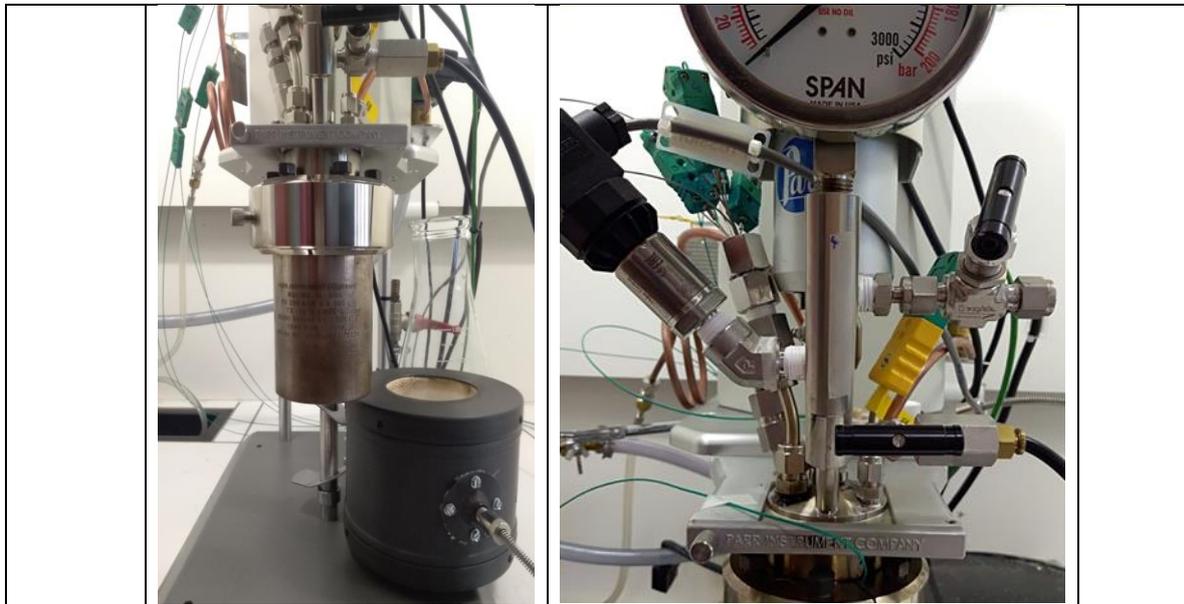


Figure 2-2 : Vue d'ensemble du réacteur instrumenté avec bâti fixe

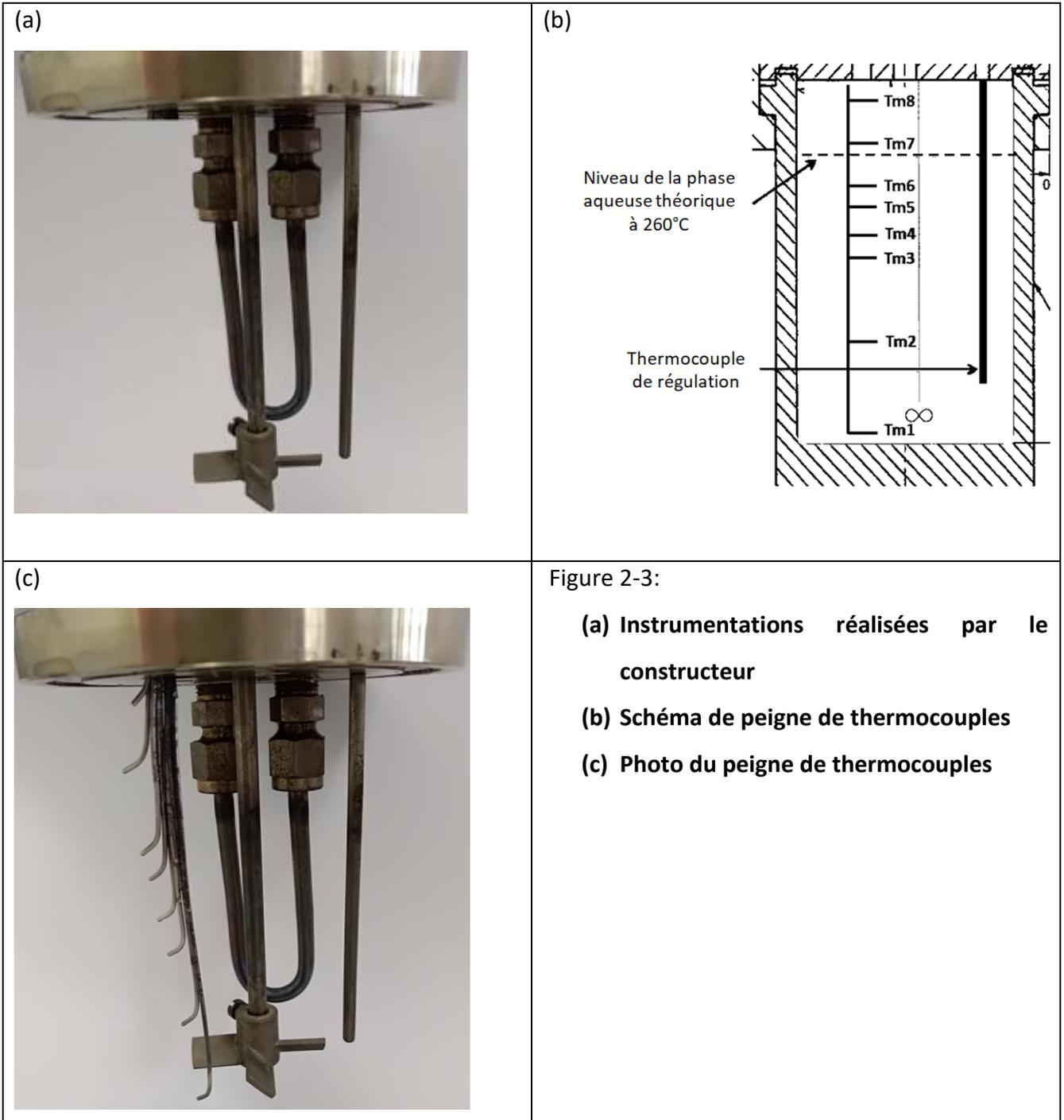
II.2) Instrumentation du réacteur

Une partie de l'instrumentation a été réalisée par le fournisseur (Parr Instrument Company, USA) (figure 2-3 (a)) :

- Le système d'agitation à hélice permet un suivi du couple moteur (gamme 0 - 2Nm)
- Un capteur de pression numérique (Murrelektronik, 0-200 bars), permet le suivi en continu de la pression de la phase gazeuse à l'intérieur du réacteur.
- Un deuxième capteur de pression analogique à cadran.
- Un thermocouple $T_{\text{régulation}}$ immergé dans la phase aqueuse permet de suivre sa température et sert à sa régulation par le système de chauffage utilisé. La température est mesurée à environ 14,8 mm du fond de la cuve et 2,3 mm de son axe.

Un « peigne » de thermocouples réalisé au laboratoire vient compléter l'instrumentation (figure 2-3 (b) et (c)). Il est constitué de 8 thermocouples type K, en acier inoxydable (diamètre extérieur de la gaine : 1 mm). Ils sont disposés à différentes hauteurs (tableau 2-4) de manière à permettre de suivre l'évolution du champ de température dans la cuve du réacteur. Ils sont placés approximativement sur la même verticale, à 2,3 +/- 0,3 mm par rapport à l'axe central du réacteur.

L'ensemble de ces capteurs est connecté à une chaîne d'acquisition à 15 entrées (Agilent Benchlink Data Logger 3) permettant l'enregistrement d'une mesure toutes les 3 secondes lors de l'ensemble des expériences réalisées. Pour l'étude du chapitre 4, des capteurs supplémentaires (thermocouples et fluxmètres) ont été utilisés pour estimer les pertes thermiques en fonction de l'isolation ou non du réacteur.



Thermocouple	Distance du fond de la cuve (mm +/- 0,2)
$T_{régulation}$	14,8
T_{m1}	11,8
T_{m2}	31,3
T_{m3}	44,3
T_{m4}	50,3
T_{m5}	67,3
T_{m6}	71,8
T_{m7}	81,8
T_{m8}	94,8

Tableau 2-4 : Position des thermocouples à l'intérieur de la cuve

II.3) Systèmes de chauffage, de refroidissement et régulation thermique

Trois systèmes de chauffage ont été utilisés, couplés à trois systèmes de refroidissement et deux systèmes de régulation thermique. Leurs capacités en termes de vitesse moyenne de chauffe de 25 à 260 °C et de refroidissement de 260 °C à 50 °C ont été testées pour un réacteur contenant de l'eau uniquement. Une quantité de 180 mL d'eau correspondant à un taux de remplissage de 60 % du réacteur a été utilisée.

II.3.1) Systèmes fournis par le constructeur

Pour le chauffage, il s'agit d'un four portatif aux dimensions de la cuve du réacteur et monté sur le bâti fixe. La trempe est assurée par un serpentin de refroidissement interne (circulation d'eau froide). Or, les performances de ces dispositifs sont limitées. Ce four (figure 2-4) est chauffé par effet Joule avec une maille de résistances ohmiques et un thermocouple baïonnette permet d'enregistrer la température en surface de cette maille sur la surface latérale du four. La régulation de puissance envoyée au four se fait de manière à maintenir la température du thermocouple de régulation à la température souhaitée. La régulation est assurée à l'aide d'un capteur West Pro-16. Le refroidissement du réacteur se fait soit à l'air libre, soit grâce à un serpentin de refroidissement présent dans la cuve du réacteur.

La puissance électrique consommée (PEC) par le système de chauffe lors de la montée en température et lors de l'isotherme a été mesurée grâce à des pinces ampérométriques (Pico,

Chapitre 2 : Méthodologie et développements expérimentaux

France), afin de mesurer l'intensité du courant envoyé dans le système chauffant. L'énergie électrique consommée est donnée par l'équation 2-4.

$$EEC(t) = \int_0^t U \times I(t) dt \quad \text{Équation 2-4}$$

Avec U la tension électrique mesurée (240,5 +/- 1,5 V)



Figure 2-4 : Système de chauffage fourni par le constructeur

Les performances de chauffage sont illustrées en figure 2-5. Ce système permet un chauffage de 25 à 260 °C selon une vitesse de chauffe de 5°C/min environ. Les mesures faites grâce aux pinces ampérométriques, permettent d'estimer l'énergie cumulée pour la chauffe et le maintien en température. Sur la figure 2-5 l'énergie cumulée est présentée aux cotés de l'évolution de la température du thermocouple de régulation. Lors de la phase de chauffe, l'énergie cumulée suit une évolution linéaire. Lors de la phase isotherme, l'énergie cumulée suit aussi une évolution linéaire, mais de pente moindre. Ceci indique que l'énergie à fournir au système est moindre lors de la régulation. Néanmoins, le fait que l'énergie cumulée ne suive pas une évolution horizontale lors de la régulation, indique que les pertes thermiques ne sont pas négligeables, et sont à compenser pour réguler à 260 °C. A 150 min, l'énergie cumulée est de 3MJ environ.

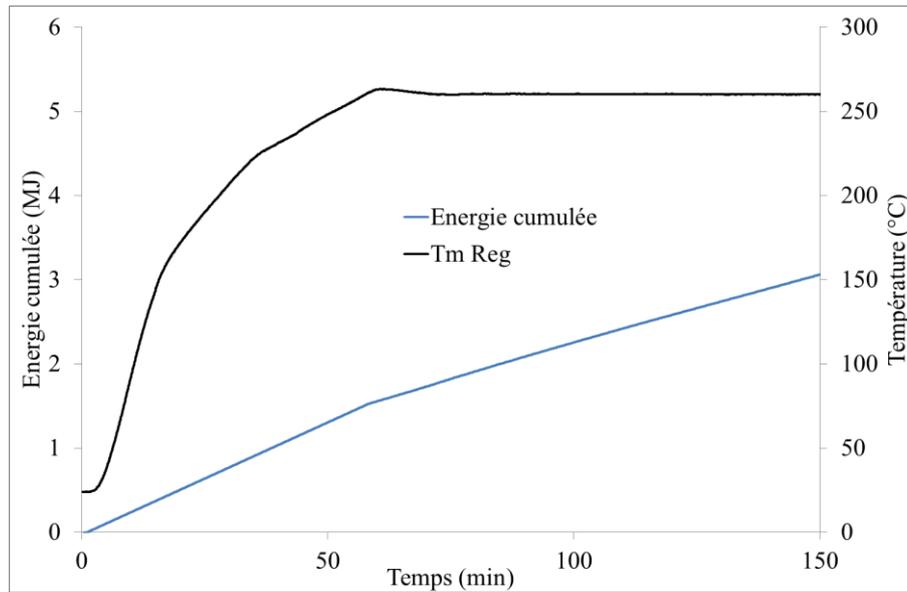


Figure 2-5 : Performances de chauffage du four portatif et énergie consommée

Les performances du système de refroidissement sont illustrées par la figure 2-6. Initialement à 260 °C, le réacteur de conversion hydrothermale est extrait du four puis refroidit, soit à l'air libre, soit à l'aide du serpentin de refroidissement interne. Lors du refroidissement à l'air libre, la température à l'intérieur de la cuve est quasi-uniforme, et il faut un peu plus de 2h30 pour qu'elle descende en dessous de 50 °C. En revanche, avec le serpentin de refroidissement la température atteint 50 °C en une dizaine de minutes.

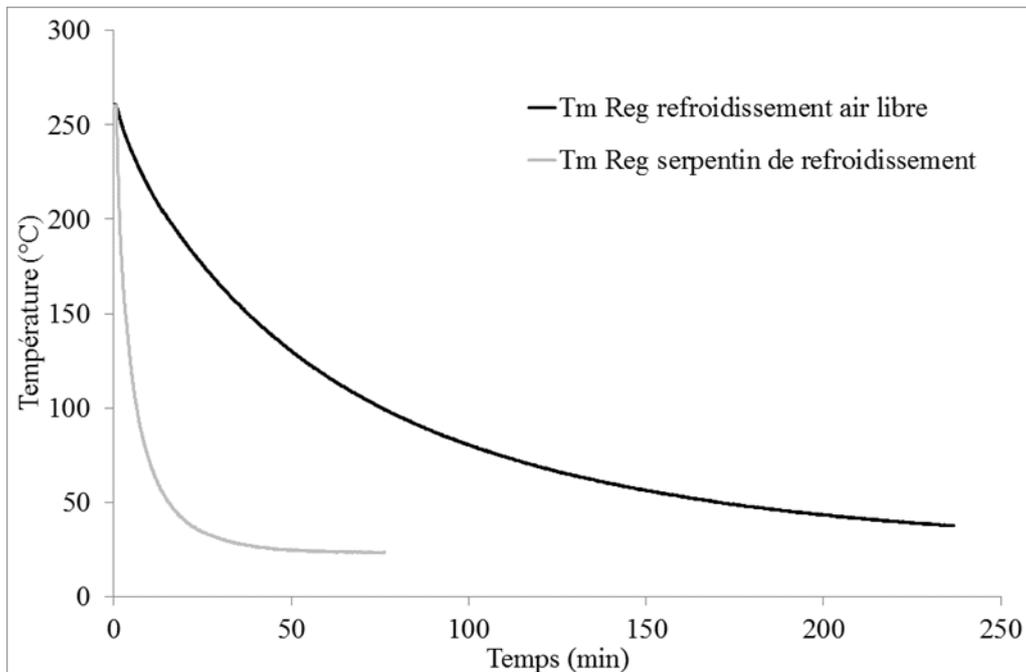


Figure 2-6 : Refroidissement à l'air libre et performances de refroidissement du serpentin de refroidissement

II.3.2) Systèmes mis au point au laboratoire

a) Dispositif combinant collier chauffant et isolation thermique du réacteur

Ce dispositif permet d'améliorer les performances de chauffage en limitant les pertes thermiques. En contrepartie, il ne permet pas un refroidissement rapide. Il consiste en un collier chauffant (figure 2-7), composé de résistances chauffantes. La puissance de chauffe est plus importante que celle du four. Ce collier est aux dimensions de la cuve, et se referme sur cette dernière en assurant un bon contact. Le collier étant entièrement composé d'acier, il est possible de l'isoler thermiquement sans craindre la surchauffe de certaines pièces. L'isolation du collier et du réacteur a été réalisée par de la laine de roche (Firerock Rockwool). Pour parfaire l'isolation du système, une pièce isolante a été mise au point. En effet, le haut du réacteur est fixé au bâti par une pièce métallique de soutien. Or, le haut du réacteur est constitué d'un cylindre plein en acier inoxydable en contact avec la pièce métallique de soutien. Ainsi, les pertes thermiques par conduction sont importantes. Pour limiter ces pertes, la pièce de soutien métallique a été remplacée par une pièce de soutien isolante, et instrumentée avec plusieurs thermocouples afin d'avoir un profil en température et ainsi d'estimer les pertes thermiques. La pièce isolante est présentée en annexe 2-6. Le système de chauffage par collier permet aussi la mesure de courant par pinces ampérométriques et donc l'estimation de la puissance consommée lors d'expériences de liquéfaction hydrothermale.

Les performances de chauffage sont illustrées en figure 2-8. Le dispositif permet de monter de 25 à 260 °C en 30-35 minutes environ (7-8 °C/min). Malgré l'isolation thermique, le dépassement de consigne à l'arrivée à l'isotherme n'est pas important (seulement quelques degrés). De plus, l'isolation permet de réduire l'énergie à fournir au système pour le chauffer et le maintenir à 260 °C. Contrairement au système four fourni par le constructeur, l'énergie cumulée à 150 min est de 1,5 MJ, contre 3 MJ pour le four.



Figure 2-7 : Système de chauffage par collier chauffant

Le collier chauffant a été testé lors d'expériences avec de l'eau seule. Les résultats de chauffage et d'énergie consommée sont présentés en figure 2-8.

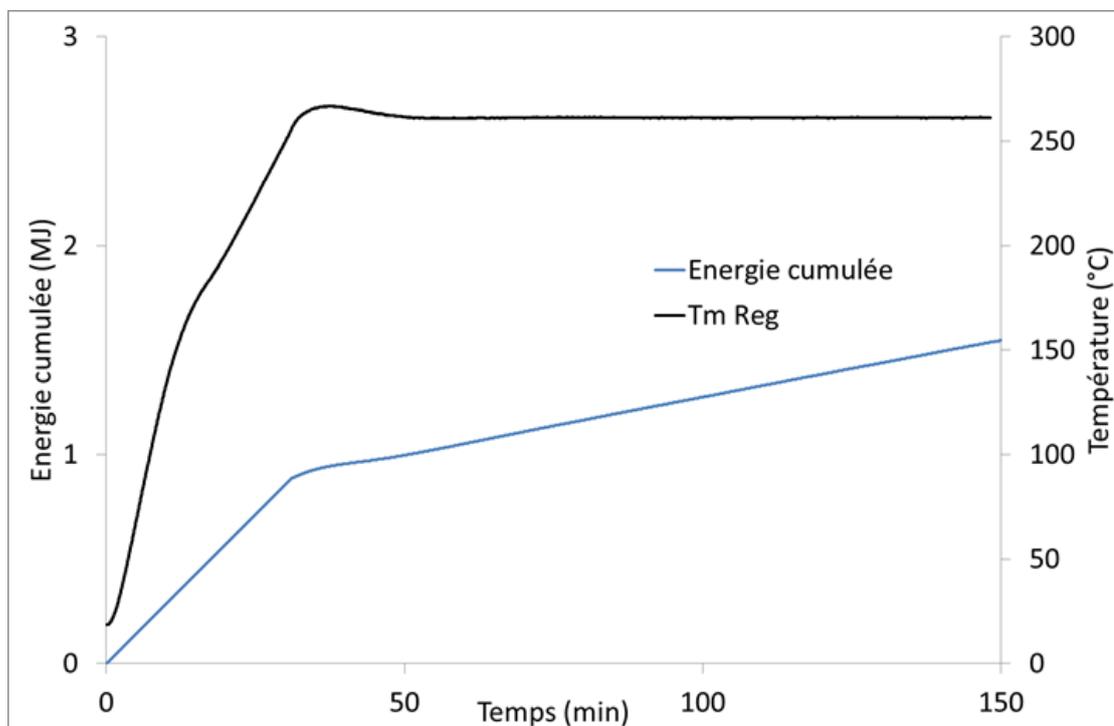


Figure 2-8 : Performances de chauffage du collier chauffant et énergie consommée

Chapitre 2 : Méthodologie et développements expérimentaux

b) Système de chauffage par induction

Ce système (figure 2-9) permet un chauffage sensiblement plus rapide (15°C/min). Il peut être combiné au système de trempe décrit plus loin. Il est constitué d'une tête de chauffe CEIA HH19, d'un générateur CEIA PW3-90/50 et d'un contrôleur Power Cube (V2 ou V3) et d'un inducteur dimensionné et usiné au laboratoire : Ce solénoïde de diamètre 10 cm pour une hauteur de 10 cm peut recevoir le réacteur de 300 mL, mais aussi des réacteurs de diamètre et hauteur similaire ou inférieure. Un exemple est présenté en annexe 7 avec un réacteur de 30 mL de type Swagelok permettant des études de screening sur de faibles quantités de biomasse microalgale (typiquement moins de 3 grammes).

La figure 2-10 permet de comparer les performances de chauffage de ce système à celle des deux précédents. Le chauffage par induction permet de chauffer la masse métallique de la cuve de manière quasi-uniforme, pour atteindre une température de régulation de 260 °C en 15 minutes environ.



Figure 2-9 : Montage expérimental du réacteur avec le système inductif

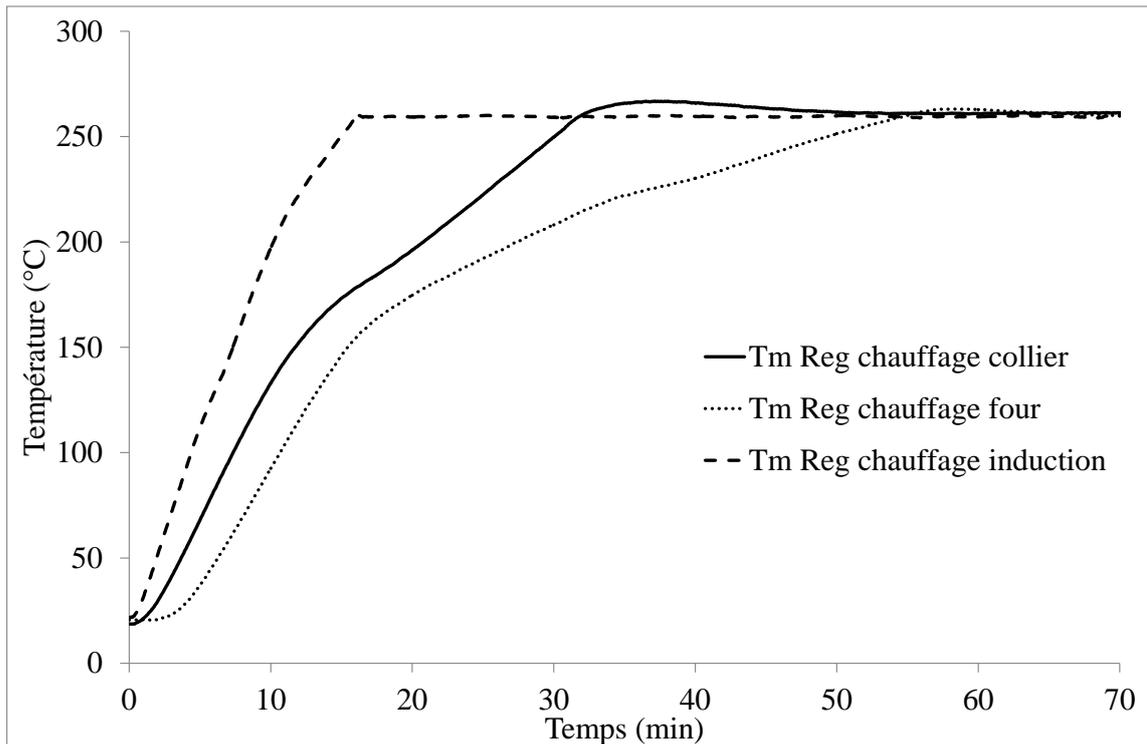


Figure 2-10 : Comparatif des systèmes de chauffage pour atteindre l'isotherme à 260°C

c) Système de trempe par jet air/eau

Un système de trempe « externe » a été mis au point au laboratoire (figure 2-11). Ce système peut être utilisé en même temps que le serpentin de refroidissement, afin de maximiser l'efficacité du refroidissement. Il consiste en une chambre de trempe, munie de deux buses. Ces buses (Sprayvector 1703-1 Vortec) projettent un mélange d'air comprimé et d'eau. La chambre est fixée sur le bâti fixe, et enferme la cuve du réacteur, pour la refroidir à l'aide d'un « brouillard froid ». La chambre est percée en son fond, afin d'évacuer l'eau nécessaire au refroidissement, afin que la cuve soit toujours en contact avec de l'eau froide.

La figure 2-12 permet de comparer les performances de refroidissements obtenus avec celles du serpentin seul. Lorsque la chambre de trempe est utilisée seule, le refroidissement est plus rapide que lors de l'utilisation du serpentin de refroidissement. La température de la phase aqueuse atteint les 50 °C en moins de 5 minutes. Le couplage de la chambre de trempe avec le serpentin permet un refroidissement légèrement plus rapide de la phase aqueuse.

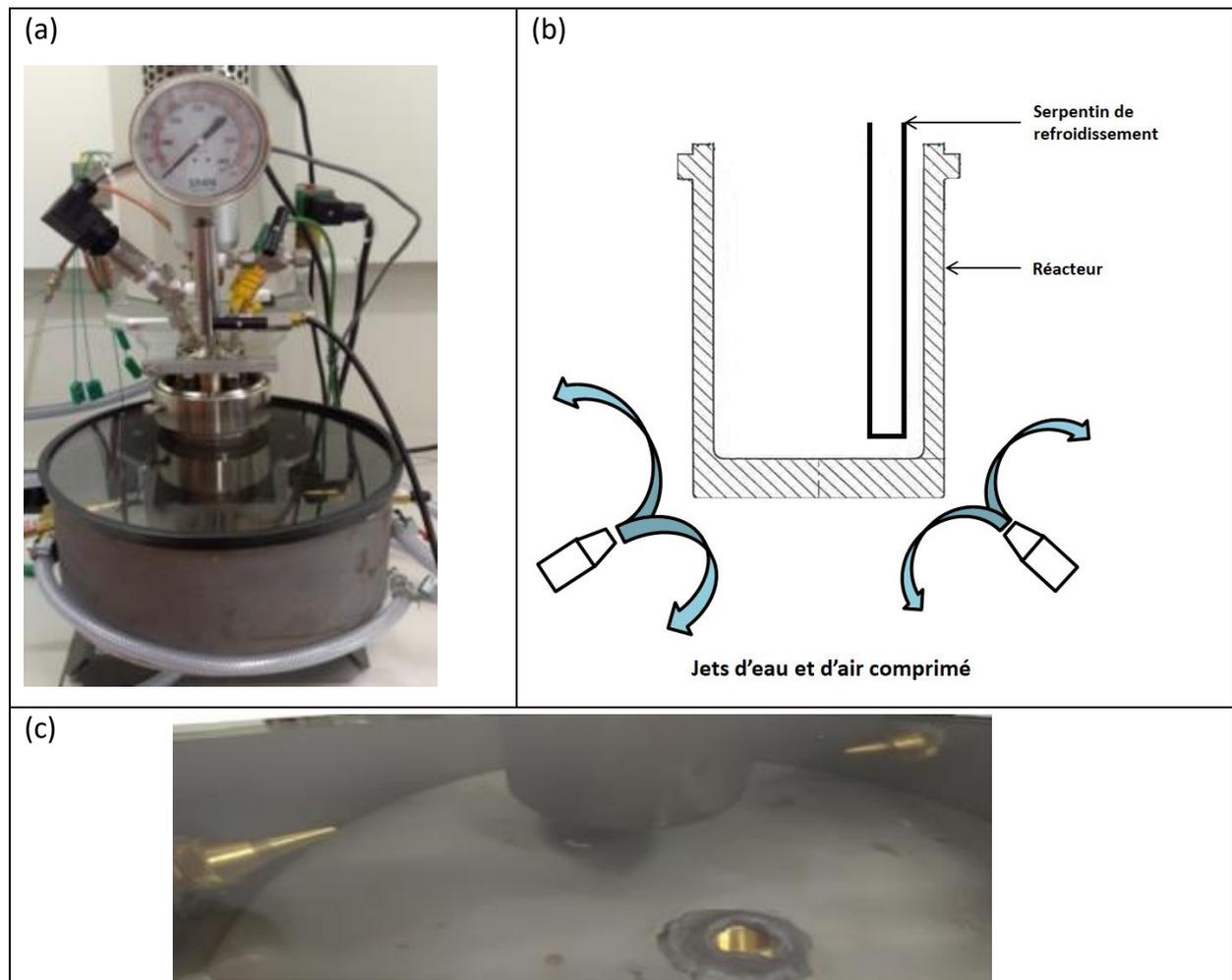


Figure 2-11 : Chambre de trempe (a), schéma (b) et zoom sur l'intérieur de la chambre (c)

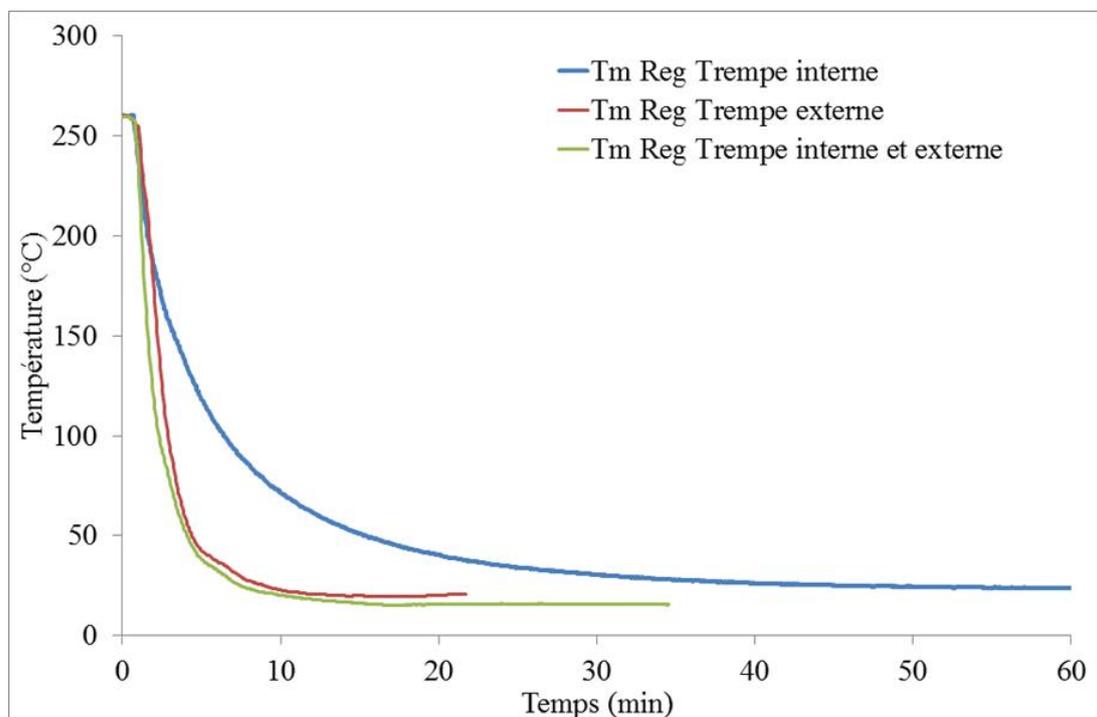


Figure 2-12 : Performance de refroidissement des systèmes de trempe

II.4) Essais de mesure de chaleur de réaction par calorimétrie DSC

Une DSC Perkin Elmer 8500 munie d'un groupe froid Intracooler 2P (-95 °C) a été utilisée (le gaz de purge est l'hélium, avec un débit constant de 15 mL/min.) pour des essais de mesure de la chaleur de réaction hydrothermale (voir chapitre 4). Des creusets DSC hautes pressions (Creusets en acier inoxydable plaqué or 30 μ L (B0182902) avec des joints en cuivre plaqué or (B0182905), Perkin Elmer) ont été utilisés (figure 2-13). Ces creusets résistent à une pression de 150 bars. Ils permettent de réaliser une expérience de conversion hydrothermale à très petite échelle (en gardant les mêmes proportions que dans le réacteur) et de suivre le flux de chaleur différentiel entre le « réacteur » et un creuset de référence ne contenant que de l'eau, en fonction du temps. L'intégration du signal permet alors théoriquement d'estimer la chaleur de réaction.

Le creuset échantillon, et le creuset référence ont tous deux été remplis avec la même quantité d'eau osmosée (18 +/- 0,5 mg). Le creuset échantillon possède en plus une masse de 4,5 +/- 0,1 mg de Spirugrass. Ainsi, le taux de remplissage et le ratio biomasse/eau sont respectivement de 0,75 et 0,25 et sont identiques aux valeurs utilisées pour le réacteur instrumenté. Les capsules ont été introduites dans le calorimètre à 30 °C et chauffées à la température de l'isotherme (260 °C) à 40 °C/min. La durée du maintien isotherme à 260 °C est d'au moins 300 minutes afin d'avoir une réaction complète.

La masse de la capsule référence et échantillon a été mesurée avant et après chaque expérience afin d'évaluer s'il y avait eu perte de masse lors de l'expérience. Une perte de masse est le signe de la mauvaise étanchéité du creuset. Si une perte de masse fut détectée, alors l'expérience était rejetée.



Figure 2-13 : Vue éclatée de creusets DSC 30 μ L hautes pressions : le creuset (à gauche), le joint (au milieu) et l'écrou (à droite)

III) Protocoles de récupération des produits et bilans

Lorsque la température du réacteur atteint 25 °C, la pression résiduelle P_r est mesurée avant ouverture. Des travaux antérieurs [10] ont permis de vérifier l'hypothèse que le seul gaz formé lors de la production de bio-bitume est du CO_2 . Ainsi, la masse de gaz formé est estimée en appliquant la loi des gaz parfaits.

$$m_{\text{CO}_2} = M_{\text{CO}_2} \times \frac{P_r \times V}{R \times T_0} \quad \text{Équation 2-5}$$

Avec : M_{CO_2} la masse molaire du CO_2 , égale à 44 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; P_r la pression résiduelle à température ambiante (en Pa) ; T_0 la température ambiante égale à 298 K ; R la constante universelle des gaz parfaits égale à 8,314 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; et V (en m^3) le volume initial de gaz égal à 90 mL.

Le rendement en phase gaz Y_{gaz} est alors calculé comme suit:

$$Y_{\text{gaz}} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{biomasse}}} \quad \text{Équation 2-6}$$

Avec : m_{biomasse} la masse initiale de biomasse en sec égale à 42,7 g.

Après avoir ouvert le réacteur, la phase aqueuse (de couleur orange) est versée dans un bécher. En supposant que la densité de la phase aqueuse reste égale à 1 (densité initiale de l'eau osmosée), le rendement en phase aqueuse Y_{aqueux} correspondant aux produits hydrosolubles a été estimé par :

$$Y_{\text{aqueux}} = \frac{m_{\text{aqueux}} - m_{\text{eau}}}{m_{\text{biomasse}}} \quad \text{Équation 2-7}$$

Avec : m_{aqueux} la masse de la phase aqueuse récupérée et m_{eau} la masse initiale d'eau égale à 180 g.

La phase hydrophobe restante est récupérée en versant du dichlorométhane dans le réacteur (environ 100 mL de solvant), puis en fermant le réacteur afin de le chauffer à 45-50 °C, pour s'assurer de la complète dissolution des produits hydrophobes. Après être refroidit à 25 °C, le réacteur est de nouveau ouvert et la phase dichlorométhane, contenant les produits hydrophobes solubles et les résidus solides en suspension, est versée dans un bécher. Les produits hydrophobes résiduels, présent sur les parois du réacteur et sur les parties métalliques (thermocouples, axe d'agitation etc...) sont récupérés par rinçage au

Chapitre 2 : Méthodologie et développements expérimentaux

dichlorométhane, et versés dans le bécher. Le dichlorométhane est ensuite évaporé par évaporateur rotatif, menant à une phase noire.

L'évaporateur rotatif utilisé est un modèle Hei-VAP Core à levée manuelle et verrerie verticale G3, couplé avec un système de vide modulaire LABOACT anti corrosion SEM 810. Le liquide de refroidissement est refroidi par un minichiller Huber à 4 °C. Pour évaporer le dichlorométhane grâce à l'évaporateur rotatif, un ballon de 250 mL est plongé dans le bain de régulation à température ambiante. Le volume de la phase solvant est de 100 mL environ. La pression est diminuée progressivement pour éviter une ébullition brutale. Lorsque la pression descend en dessous de 100 mbar, le ballon est retiré du bain de régulation et reste en rotation (100 tours/min) avec le vide maintenu. L'évaporation continue jusqu'à ce que la pression atteigne une valeur comprise entre 10-15 mbar. Ensuite, le vide est cassé, et le ballon peut être retiré de l'évaporateur rotatif.

La phase hydrophobe noire ainsi obtenue est pesée, afin de calculer le rendement en phase hydrophobe $Y_{hydrophobe}$:

$$Y_{hydrophobe} = \frac{m_{hydrophobe}}{m_{biomasse}} \quad \text{Équation 2-8}$$

Avec : $m_{hydrophobe}$ la masse de la phase hydrophobe obtenue après évaporation du dichlorométhane.

Les pertes sont estimées comme telles :

$$Y_{pertes} = 1 - Y_{hydrophobe} - Y_{gaz} - Y_{aqueux} \quad \text{Équation 2-9}$$

Pour la caractérisation rhéologique, une partie de la phase hydrophobe a été utilisée, alors qu'une seconde partie est dissoute à nouveau dans le dichlorométhane et filtrée avec un filtre cellulosique (filtration 3-5 μm) dans le but de séparer les résidus solides insolubles. Afin de s'assurer que seuls les résidus solides soient retenus dans le filtre, ce dernier est rincé plusieurs fois au dichlorométhane, pour retirer toutes traces des produits solubles dans le dichlorométhane. Le solvant est alors éliminé du filtre par évaporation dans un four à 50 °C pendant 10 heures, et du filtrat par l'utilisation de l'évaporateur rotatif.

Ceci a permis d'estimer le rendement en particules solides Y_{solide} (de taille supérieure à 3-5 μm)

$$Y_{solide} = \frac{m_{filtre+solide} - m_{filtre}}{m'_{hydrophobe}} \times Y_{hydrophobe} \quad \text{Équation 2-10}$$

Avec : $m'_{hydrophobe}$ la masse de phase hydrophobe resolubilisée dans le dichlorométhane, m_{filtre} la masse initiale du filtre cellulosique, et $m_{filtre+solide}$ la masse du filtre après filtration, rinçage et évaporation du solvant.

Simultanément, l'évaporation du dichlorométhane dans le filtrat a permis la récupération d'une phase hydrophobe huileuse Y_{huile} , dont le rendement est calculé par :

$$Y_{huile} = Y_{hydrophobe} - Y_{solide} \quad \text{Équation 2-11}$$

IV) Caractérisation des phases hydrophobes

Les tests de caractérisations suivants ont été réalisés sur les phases hydrophobes, les résidus solides et les phases huileuses obtenues après liquéfaction hydrothermale. Ces tests ont pour but de mieux comprendre les caractéristiques des produits obtenus, et de les comparer à des bitumes pétroliers.

IV.1) Composition

IV.1.1) Analyse élémentaire et taux de cendre

Les compositions des phases hydrophobes, huileuses et résidus solides ont été analysées en analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse élémentaire. Les taux de cendres inorganiques, et la composition en C, H, O, N et S de chaque échantillon ont respectivement été obtenus par ATG et analyse élémentaire, en suivant le même protocole appliqué à la biomasse initiale Spirugrass (annexe 1 et 5)

IV. 1.2) Chromatographie d'exclusion stérique

Les phases huileuses ont été caractérisées par chromatographie sur gel perméable (CGP) en utilisant un système de distribution de solvant Waters 510, un détecteur d'indice de réfraction (4214 differential refractive index), et un détecteur UV (486 Waters) avec une longueur d'onde fixée à 254 nm.

Deux colonnes en série de type « PL Mixed-D 5 μ m » avec une colonne de garde « PL gel 5 μ m » de chez Polymer Laboratories ont été utilisées. Les acquisitions ont été faites grâce au logiciel AZUR V4.6 fourni par Datalys. Les analyses ont été réalisées à 25 °C, en utilisant du

Chapitre 2 : Méthodologie et développements expérimentaux

tetrahydrofurane (THF haute performance pour chromatographie) comme éluant avec un débit de 1 mL/min.

5 μ L de solution à 1 % en masse d'échantillon dans le THF ont été préparés, puis filtrés à l'aide de filtre 0,45 μ m et enfin injectés manuellement. Le système de chromatographie a été calibré avec des standards polystyrènes, dont les masses molaires sont comprises entre 162 et 371 000 g/mol. Le logiciel MagicPlotTM (magicplot.com) a été utilisé pour la déconvolution des pics d'éluion.

Le principe physique de l'exclusion stérique se base sur la différence de taille des molécules à analyser. En fonction de leur taille, les molécules peuvent plus ou moins serpenter dans les pores des colonnes. Les molécules de grandes tailles ne peuvent pas rentrer dans les pores, et sont ainsi éluées plus rapidement que les petites. Les plus petites molécules doivent pénétrer dans les pores, et suivre la tortuosité de la colonne. Ainsi elles sont éluées plus lentement que les grosses molécules. Chaque colonne permet une séparation spécifique entre deux masses molaires limites.

IV.2) Structure

IV.2.1) Diffraction de rayons X

Les analyses DRX sur phase hydrophobe et huileuse ont été réalisées par un diffractomètre Empyrean, avec la radiation $K\alpha$ du cobalt (40kV et 30mA). Le pas de mesure du diffractomètre est 0,0130 °/s pour des valeurs de 2θ variant de 4 à 80°.

Lors de l'analyse de diffraction de rayons X, un faisceau monochromatique de rayons X pénètre l'échantillon à tester. Idéalement, l'échantillon est un solide en partie cristallisé (avec une organisation atomique ordonnée). En percutant les plans cristallographiques, les rayons X peuvent être diffractés. Ainsi, en comparant l'angle d'attaque des rayons X et l'angle de sortie d'échantillon, il est possible de déterminer les dimensions de la maille cristalline de l'échantillon. De plus, il est aussi possible de déterminer le motif cristallin, la nature des atomes et d'autres informations structurales.

IV.2.2) Suivi de la cristallisation par DSC

Le suivi de cristallisation par DSC a été effectué sur une DSC 1 Star System Mettler Toledo. Lors de tous les tests, le gaz de purge utilisé est l'azote, avec un débit interne constant de 50 mL/min.

Les échantillons à tester sont placés dans la machine à 25 °C, puis refroidit à -40 °C à 10 °C/min. Une fois à la température de -40 °C, l'échantillon est chauffé jusqu'à 80 °C à la vitesse de 10 °C/min. Une fois ce cycle de température effectué, l'échantillon est retiré de la machine, puis pesé afin de détecter une éventuelle perte de masse. Après pesée, l'échantillon est ré introduit dans la machine pour un second cycle de température identique à celui décrit ci-dessus.

L'analyse des signaux DSC permet de détecter des phénomènes thermiques endothermiques ou exothermiques, telle que la fusion de parties cristallisables.

IV.3) Rhéométrie dynamique

Les phases hydrophobes et huileuses ont toutes deux été caractérisées avec un rhéomètre à cisaillement dynamique. Un rhéomètre rotatif (Haake Mars III, Thermo Fischer Scientific) avec une géométrie plan-plan (\varnothing 8 mm) a été utilisé avec un entrefer de 0,5 mm, une contrainte contrôlée (0,01 %, domaine linéaire) et un mode de balayages en fréquence (de 0,01 à 100Hz avec 5 fréquences par décades). Le système de chauffage Peltier a permis de suivre la norme NF 14770 pour l'application des cycles de température.

L'échantillon est placé dans l'entrefer du rhéomètre à 25 °C puis chauffé à 80 °C pendant 30 min avec l'entrefer de 0,5 mm. L'échantillon est alors refroidi lentement, à 2 °C/min, jusqu'à 0°C, la première température de test. Puis, des mesures isothermes ont été réalisées à plusieurs températures (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 et 80°C). Avant chaque mesure à une nouvelle isotherme, un temps de maintien de 5 minutes est respecté à la température d'analyse. Une fois la dernière mesure à 80 °C faite, l'échantillon est rapidement refroidi à 10 °C, pour effectuer une dernière mesure.

Conclusion

Les différents moyens expérimentaux et techniques d'analyse ont été présentés dans ce chapitre. Un focus particulier a été réalisé sur le réacteur de conversion hydrothermale, son instrumentation et son contrôle thermique. Différents dispositifs et protocoles expérimentaux ont été développés spécialement pour cette étude, mais constitueront aussi la base d'un plateau technique dédié aux procédés HTL et HTC au laboratoire avec :

- D'une part un système modulaire, basé sur un réacteur instrumenté commercial de 300 mL, et différents systèmes de chauffage et refroidissement plus ou moins rapides. Ces différents modules sont utilisés dans les chapitres suivants.
- D'autre part un réacteur non instrumenté de 30 mL permettant de travailler sur des faibles quantités de biomasse. Ce second dispositif, finalement peu utilisé pour cette étude est présenté en annexe 7 est particulièrement intéressant dans la perspective d'études de type « screening » pour des biomasses microalgales nouvelles souvent disponible à l'échelle de quelques grammes seulement.

Références

- [1] I. Borghol *et al.*, « Biosourced analogs of elastomer-containing bitumen through hydrothermal liquefaction of *Spirulina* sp. microalgae residues », *Green Chem.*, vol. 20, n° 10, p. 2337-2344, mai 2018, doi: 10.1039/C8GC00094H.
- [2] J. Folch, M. Lees, et G. H. Sloane Stanley, « A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues », *J. Biol. Chem.*, vol. 226, n° 1, p. 497-509, mai 1957.
- [3] E. G. Bligh et W. J. Dyer, « A Rapid Method of Total Lipid Extraction and Purification », *Can. J. Biochem. Physiol.*, vol. 37, n° 8, p. 911-917, août 1959, doi: 10.1139/o59-099.
- [4] O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr, et R. J. Randall, « Protein measurement with the Folin phenol reagent », *J. Biol. Chem.*, vol. 193, n° 1, p. 265-275, nov. 1951.
- [5] M. Dubois, « Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances », 1956. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60111a017> (consulté le sept. 25, 2019).
- [6] S. A. Channiwala et P. P. Parikh, « A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels », *Fuel*, vol. 81, n° 8, p. 1051-1063, mai 2002, doi: 10.1016/S0016-2361(01)00131-4.
- [7] A. Funke et F. Ziegler, « Heat of reaction measurements for hydrothermal carbonization of biomass. », *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n° 16, p. 7595-7598, août 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.05.016.
- [8] F. Merzari, « Hydrothermal Carbonization of Biomass Design of a Bench-Scale Reactor for Evaluating the Heat of Reaction.pdf ». 2018. <https://doi.org/10.3303/CET1865008>
- [9] M. Pecchi, F. Patuzzi, V. Benedetti, R. Di Maggio, et M. Baratieri, « Thermodynamics of hydrothermal carbonization: Assessment of the heat release profile and process enthalpy change », *Fuel Process. Technol.*, vol. 197, p. 106206, janv. 2020, doi: 10.1016/j.fuproc.2019.106206.
- [10] M. Audo, « Evaluation du potentiel rhéologique d'huiles issues de microalgues pour des applications en tant que matériaux de substitution aux bitumes », oct. 2013. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01568960>. (Consulté le: sept. 05, 2019).

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»	89
Introduction	90
I) Expériences réalisées	90
II) Influence de la réaction sur l'évolution des signaux de température et pression.	91
III) Influence du temps de séjour sur la composition des produits.....	97
III.1) Rendements des différentes phases	97
III.2) Composition chimique des phases hydrophobes.....	101
III.3) Distribution de masses moléculaires de la phase huileuse.....	104
IV) Structure et propriétés rhéologiques des phases hydrophobe et huileuse	107
IV.1) Cristallisation lors du stockage.....	107
IV.2) Comportement rhéologique.....	111
IV.2.1) Diagrammes de Black et courbes isochrones	111
IV.2.2) Courbes maîtresses et influence de la fraction solide.....	116
V) Influence du facteur de sévérité du procédé.....	118
Conclusions.....	119
Références :	121

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

Introduction

Ce chapitre vise à mieux comprendre le mécanisme de formation du bio-bitume et ses propriétés pour un procédé de conversion hydrothermale dans des conditions «optimales», telles qu'elles sont décrites dans les travaux antérieurs [1], [2]. C'est-à-dire un procédé pour lequel le chauffage de 25 °C à 260 °C est lent (plusieurs dizaines de minutes), le temps de séjour à 260 °C de 60 minutes et le refroidissement très lent (réacteur à l'air libre).

Pour cela, l'influence d'un seul paramètre va être considérée, celle du temps de séjour à 260 °C qui a été très peu étudié dans les travaux précédents, plus focalisés sur la température de réaction et le taux de chargement.

1) Expériences réalisées

Le réacteur instrumenté de 300 mL, chargé selon le protocole décrit au chapitre 2 a été utilisé avec le système de chauffage fourni par le constructeur (four portatif) pour les phases de chauffage et de maintien isotherme. Les autres paramètres du procédé permettant l'obtention de bio-bitumes dans les travaux antérieurs [1], [2] sont maintenus constants pour cette étude. Les conditions optimales identifiées lors de ces travaux (température de 260 °C, taux de remplissage de 70 %, ratio biomasse/eau de 0,25, pression de 1 bar de N₂, vitesse de rotation de l'agitateur de 100 tours/min.) sont utilisées. Une fois atteinte la température de 260 °C, trois temps de séjour ont été appliqués :

- Un temps de séjour minimum proche de 0 minute : dès que la température de 260 °C est atteinte, le réacteur subit une trempe à l'aide du dispositif à jet d'air/eau mis au point au chapitre 2. Cette expérience va permettre de caractériser les produits au début de l'isotherme, et donc les transformations subies lors de l'étape de chauffage.
- Un temps de séjour de 60 minutes, suivi d'un refroidissement lent à l'air libre du réacteur. Ces conditions correspondent aux conditions identifiées comme optimales pour l'obtention de bio-bitumes lors des travaux précédents.
- Un temps de séjour de 400 minutes, suivi d'un refroidissement lent du réacteur. Ce temps de séjour semble permettre une réaction complète.

Pour chacun de ces temps de séjour, l'instrumentation (thermique, pressions ...) du réacteur va permettre de suivre l'évolution de la réaction.

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

En plus de chacune de ces expériences de conversion hydrothermale, une expérience avec uniquement de l'eau a été réalisée avec la même quantité d'eau qu'une liquéfaction (i.e. 180 mL). Cette expérience est dénommée « eau seule » par la suite dans le document.

Après avoir calculé les rendements des produits obtenus, les phases hydrophobes (phase huile, résidus solides et leur mélange) seront caractérisées du point de vue de leur composition chimique et des propriétés rhéologiques et structurales. L'influence du temps et de la température de stockage des matériaux sur ces dernières sera aussi considérée.

II) Influence de la réaction sur l'évolution des signaux de température et pression.

La figure 3-1 montre l'évolution de la pression et du champ de température mesurés dans le réacteur en présence d'eau uniquement (a) et lors de la réaction de liquéfaction hydrothermale de la biomasse (b). Le temps de séjour à 260 °C est de 60 minutes (la phase de refroidissement n'est pas représentée). Les évolutions de température et de pression observées pour les deux autres temps de séjour (0 minutes et 400 minutes sont représentées sur la figure 3-2.

Malgré une programmation identique du système de chauffage/régulation thermique, une différence significative de l'évolution des températures mesurées est observée. Pour l'expérience avec de l'eau uniquement, le niveau initial de la phase aqueuse se trouve entre les thermocouples 4 et 5. Lors de la chauffe, les thermocouples 1, 2, 3 et 4 et le thermocouple de régulation sont homogènes en température. Ainsi, une seule courbe de température « Tm Reg, 1, 2, 3, 4 » sera représentée sur la figure pour ne pas la surcharger. Les autres thermocouples dans la phase gazeuse montrent que le gaz est plus froid que la phase liquide lors de la phase de chauffage. Cependant, avec l'augmentation de température progressive dans le réacteur, le volume de la phase liquide augmente par dilatation. Ainsi aux alentours de 260 °C, la hauteur d'eau atteinte dans le réacteur à 260 °C peut être estimée par la relation suivante :

$$h_{260^{\circ}C} = h_{25^{\circ}C} \times \frac{d_{25^{\circ}C}}{d_{260^{\circ}C}} \quad \text{Équation 3-1}$$

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

Avec $h_{260^{\circ}\text{C}}$ et $h_{25^{\circ}\text{C}}$, les hauteurs respectives de l'eau dans le réacteur à 260 °C et 25 °C, et $d_{260^{\circ}\text{C}}$ et $d_{25^{\circ}\text{C}}$ les densités de l'eau, égale à 1 à 25 °C et 0,783 à 260 °C [3].

Ce calcul conduit à une hauteur d'eau à 260 °C est $h_{260^{\circ}\text{C}} = 73$ mm, soit entre le thermocouple 6 et 7. De fait, à cette température, les thermocouples 5 et 6 sont à la même température que les autres thermocouples immergés (1, 2, 3 et 4).

Entre 200 et 260 °C, le champ de température à l'intérieur du réacteur est uniforme. Une fois les 260 °C atteints, un léger dépassement de consigne est observé, de l'ordre de 3-4 °C. Le temps pour atteindre les 260 °C est de 60 min environ. Durant cette phase de chauffe, la pression dans le réacteur augmente. Sur la figure 3-1, la pression expérimentale est représentée en trait fin noir. La pression expérimentale suit la tendance de la pression théorique (représentée en points bleus) calculée par l'équation d'Antoine, présentée au chapitre 1. Cette équation permet de calculer la pression de vapeur saturante « Pvs » de l'eau grâce à la température de la phase aqueuse :

$$\log_{10} \left(\frac{P_{vs}}{P^0} \right) = A - \frac{B}{C+T} \quad \text{Équation 3-2}$$

Lors de la chauffe, la pression expérimentale est légèrement inférieure à la pression théorique. Cela s'explique par le fait que la valeur de pression théorique est calculée pour une température donnée. Or lors de la phase de chauffage, la température est en constante augmentation. Le système n'est pas stable thermiquement, et les échanges entre phase aqueuse et gazeuse se font en régime transitoire. Lors de l'arrivée à l'isotherme, et une fois le dépassement de consigne passé, la pression expérimentale est légèrement supérieure à la pression théorique, même après un long temps de régulation à 260 °C qui correspond à un régime permanent. En effet, la pression théorique est calculée pour de l'eau pure, alors que le réacteur est composé d'eau, et d'une phase gaz inerte composée de N₂. Ainsi, la pression initiale de 1 bar dans le réacteur impacte la valeur de pression à 260 °C.

Lors de la liquéfaction de Spirugrass (figure 3-1 (b)), le temps pour atteindre l'isotherme à 260 °C est réduit à 40 min (tirets verticaux sur la figure 3-1 (b)). De plus, le dépassement de consigne est de 10 °C. La réduction du temps de chauffage, et le dépassement de consigne plus important, peut indiquer que la régulation thermique du procédé est fortement

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

influencée par une réaction exothermique. Lors de la phase de chauffe, les températures enregistrées par les thermocouples sont plus hétérogènes qu'en présence d'eau uniquement. Bien que l'agitation soit constante, le mélange micro-algue/eau à 20 % en masse est un mélange hétérogène qui peut conduire à des différences de flux de chaleur transmis, et donc à des températures légèrement différentes.

Lors de liquéfaction hydrothermale de Spirugrass, l'ajout de 45 g de matière fait augmenter le volume initial du mélange eau/biomasse qui est de 210 mL (pour 180 mL lors de l'essai avec de l'eau seule). La prise en compte de ce volume supplémentaire et de la dilation de l'eau conduit à estimer une hauteur du mélange eau/biomasse égale à 81,4 mm à 260 °C. Soit juste en dessous du thermocouple 7, situé à 81,8 mm de hauteur. De ce fait, uniquement les thermocouples 7 et 8 témoignent de la température de la phase gazeuse.

Effectivement, sur la figure 3-1 (b), la température mesurée par les thermocouples 7 et 8 est toujours plus faible que celle des thermocouples immergés au cours du chauffage. De plus, durant toute la durée de l'isotherme, la température de la phase gaz est bien inférieure à celle de la phase aqueuse. Le thermocouple 7, plus proche de la phase aqueuse enregistre une température plus faible que celle du thermocouple 8. Le champ de température dans la phase gazeuse n'est pas homogène.

L'évolution de la pression au sein du réacteur (figure 3-1 (b)) est aussi différente de l'expérience avec de l'eau seule. Pendant la phase de chauffe, la pression expérimentale suit très bien la valeur théorique de pression de vapeur saturante de l'eau donnée par l'équation d'Antoine. Puis, à l'arrivée à l'isotherme de 260 °C, la pression expérimentale commence à augmenter par rapport à la pression théorique. Même après la stabilisation du thermocouple de régulation, la pression augmente constamment durant toute la durée de l'isotherme. Cette augmentation de pression, à température constante non présente dans l'expérience avec l'eau seule, démontre la formation de gaz lors de la liquéfaction de Spirugrass. Une partie de la biomasse est donc transformée en phase gazeuse. La figure 3-1 (b) montre une liquéfaction hydrothermale de 60 min à 260 °C. Ce temps de réaction n'est pas assez long pour observer une stabilisation de la pression.

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

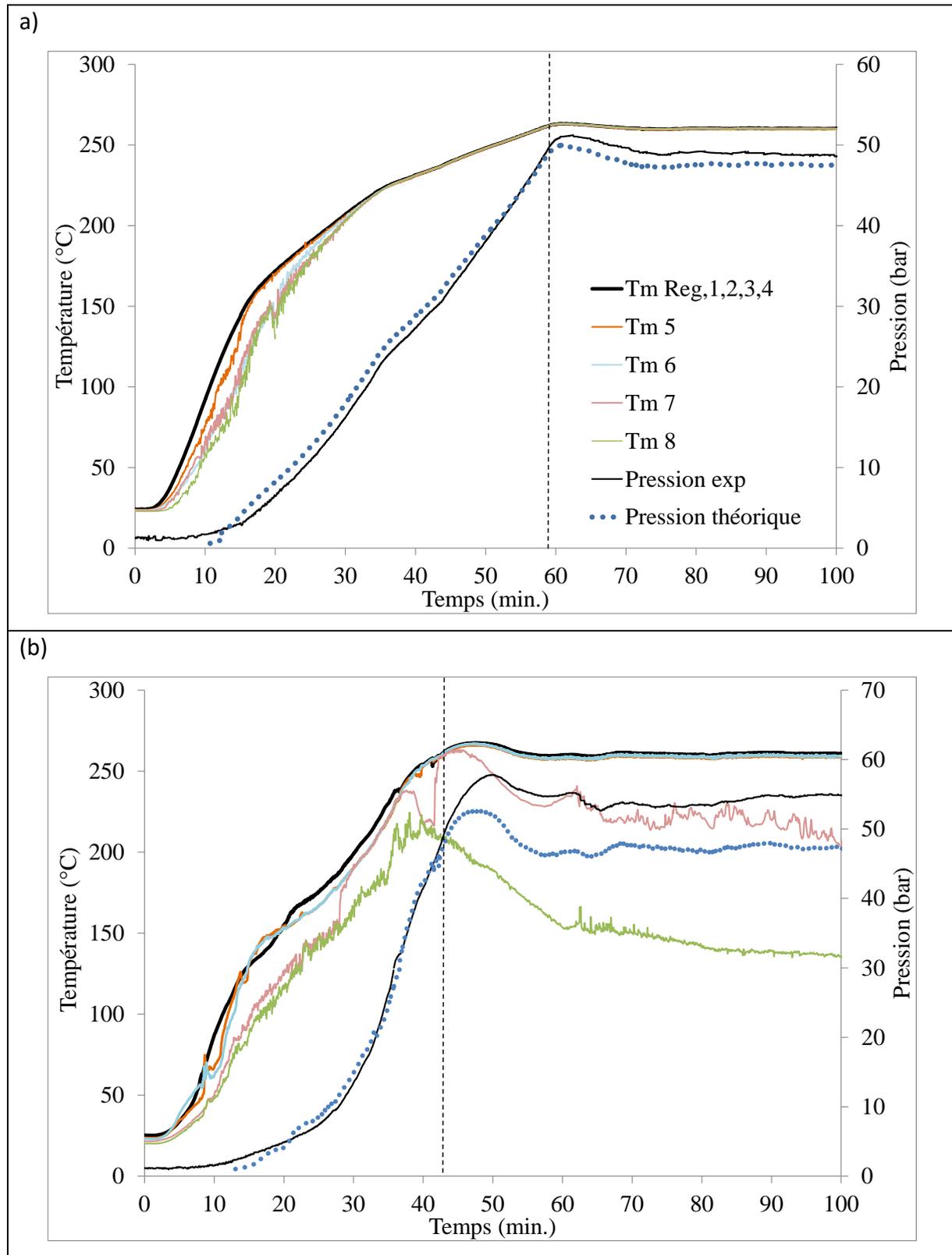


Figure 3-1 : Température et pression mesurées dans le réacteur lors d'expérience de liquéfaction hydrothermale : Mesure préliminaire avec de l'eau seule (a) et liquéfaction hydrothermale de Spirugrass (b). Le code couleur pour les températures et pression mesurées est donné en (a). La pression théorique est calculée en utilisant l'éq 1-13

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

Afin d'observer une stabilisation de la valeur de pression, un temps de séjour plus long est nécessaire. La figure 3-2 (b) montre l'évolution pour un long temps de réaction (400 minutes) permettant d'arriver à un plateau à 75,5 Bar après 350 minutes. Cette stabilisation peut être interprétée comme l'arrêt de la formation de gaz, voire la fin de la réaction de conversion hydrothermale ou un état d'équilibre de la réaction. De plus la température dans la phase gazeuse, représentée par le thermocouple 8 est aussi stabilisée, à une valeur de 160 °C. Le thermocouple 7 est à la limite entre les phases aqueuse et gazeuse, ainsi la température enregistrée varie beaucoup entre les valeurs du thermocouple de régulation, et celui du thermocouple 8.

Pour compléter l'étude du procédé de liquéfaction existant, une expérience de 0 min. de temps de réaction a été réalisée. Cette expérience vise à étudier la transformation de la biomasse lors de la phase de chauffage uniquement, soit 0 min d'isotherme à 260 °C. Ainsi, après la phase de chauffe, le réacteur a été refroidit rapidement, par le système de trempe interne et externe, présenté en chapitre 2. Cette expérience est représentée en figure 3-2 (a). Après la phase de chauffe, le milieu réactionnel est refroidi en quelques minutes à une température inférieure à 50 °C. L'évolution de pression est similaire aux autres expériences lors du chauffage, mais la pression expérimentale s'écarte du modèle théorique lors de la trempe. Ceci s'explique par la rapidité de la trempe, et le temps nécessaire au système gaz/liquide pour être en équilibre. En effet, les échanges de molécules d'eau entre phase gazeuse et phase liquide ne sont pas instantanés et sont régis par la température de la phase aqueuse.

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

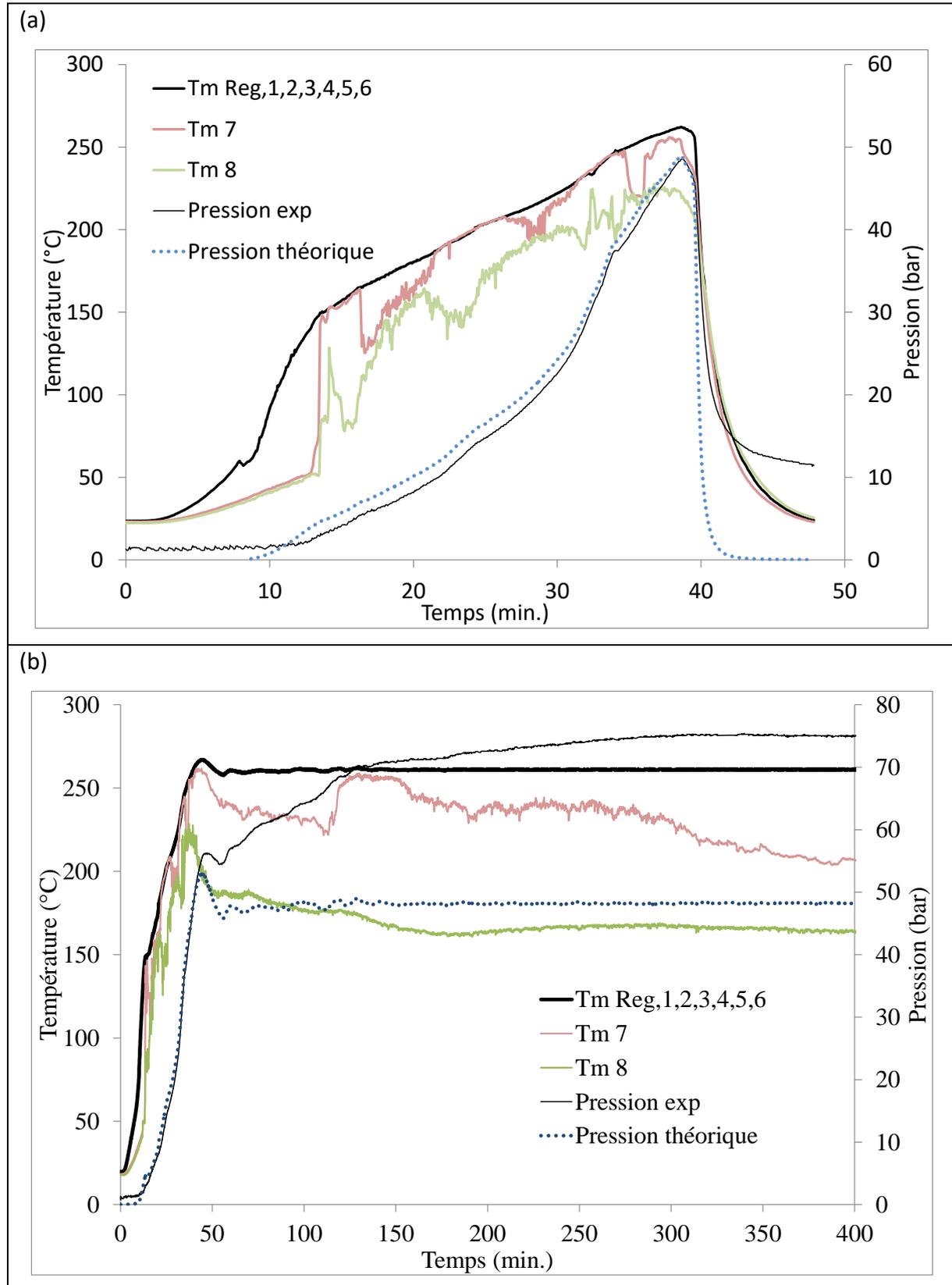


Figure 3-2 : Mesures de température et pression dans le réacteur instrumenté lors d'une liquéfaction hydrothermale de Spirugrass, avec un temps de réaction de 0min (a) et de 400 min (b)

III) Influence du temps de séjour sur la composition des produits

Les expériences de liquéfaction hydrothermale menées ont permis d'obtenir trois phases, gazeuse, aqueuse et hydrophobe. Cette phase hydrophobe est constituée d'une phase huileuse et d'une phase solide (résidus solides) avec des proportions et des compositions variables selon le temps de séjour à 260 °C.

III.1) Rendements des différentes phases

L'évolution de la composition des produits de liquéfaction hydrothermale en fonction du temps de séjour à 260 °C est présentée en figure 3-3. Ces rendements ont été calculés en utilisant les équations 2-3 à 2-7. En plus des pertes dues à la récupération des différentes phases, il est possible de distinguer trois phases après une liquéfaction hydrothermale. Une phase gazeuse, aqueuse et hydrophobe. La phase aqueuse contient l'eau initiale et les produits hydrosolubles. La phase hydrophobe se décompose en deux parties, la phase huileuse, et les résidus solides. Pour les différents temps de réaction, la récupération des différentes phases entraîne des pertes dues aux manipulations. Ces pertes sont d'environ 10 % lors des expériences de liquéfaction hydrothermales.

Pour l'expérience de 0 min de temps de réaction dans laquelle le réacteur est refroidit juste après avoir atteint les 260 °C, la phase hydrophobe est composée majoritairement de résidus solides, à la différence des phases hydrophobes obtenues pour les autres temps de séjour où la phase huileuse est majoritaire. L'aspect des deux phases hydrophobes obtenues après 0 min et 60 min est illustré par la figure 3-4 (d'un point de vue visuel, il y a peu de différences entre la phase hydrophobe obtenue après 60 min et 400 min de temps de réaction).

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

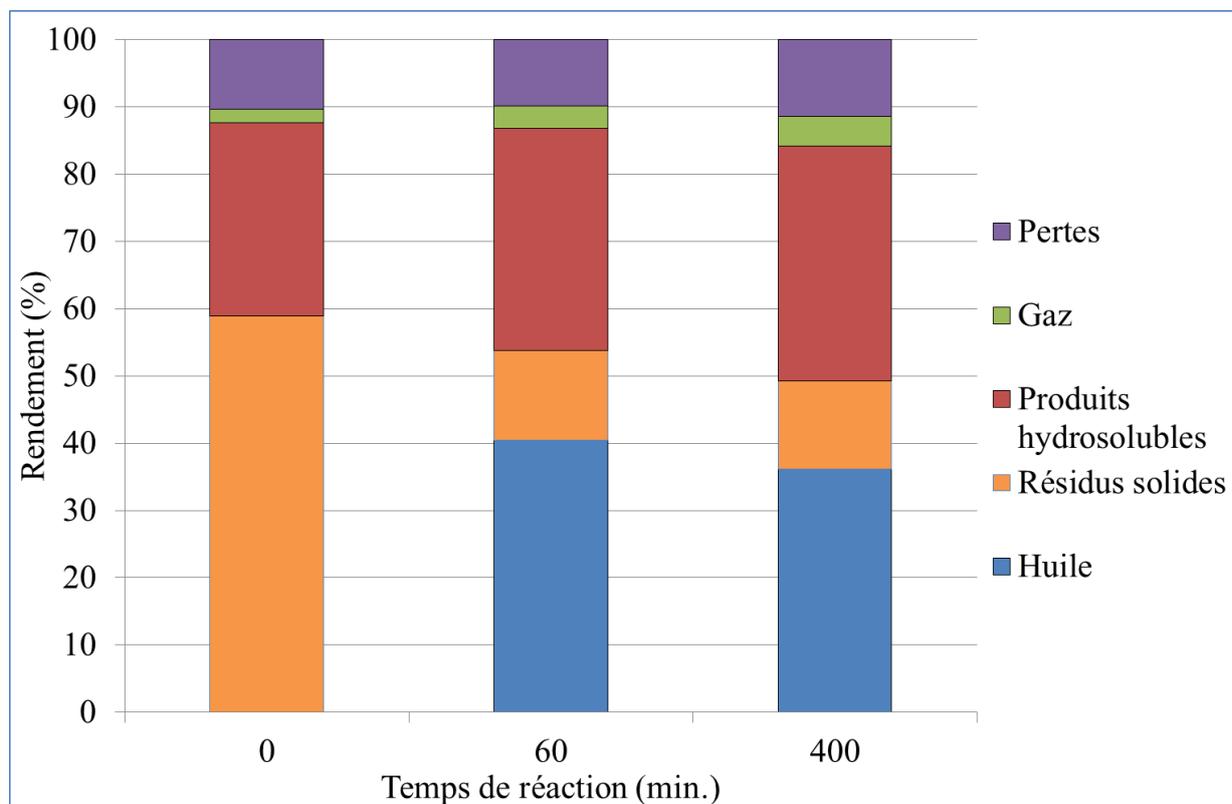


Figure 3-3 : Rendements des différents produits de liquéfaction hydrothermale de Spirugrass en fonction du temps de réaction à 260 °C.



Figure 3-4 : Phase hydrophobe obtenue après 0 min (à gauche) et 60 min (à droite) de temps de réaction

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

Pour la phase hydrophobe obtenue après 0 min de réaction, l'aspect visuel se rapproche plus d'un bio-char, obtenu par carbonisation hydrothermale. Par opposition, La phase hydrophobe obtenue pour les expériences de 60 et 400 min présente un aspect, plus proche de celui du bitume, ressemblant à une pâte.

Avec le protocole de filtration présenté au chapitre 2, il n'a pas été possible d'isoler la phase huileuse minoritaire dans la phase hydrophobe obtenue à 0 min. Toutefois, les caractérisations en chromatographie d'exclusion stérique (voir plus loin) montrent qu'une faible fraction huileuse (soluble dans le THF) est présente.

Cette expérience à 0min de temps de séjour à 260 °C montre que lors de la phase de chauffage, la biomasse se transforme partiellement selon le procédé de carbonisation hydrothermale (HTC). Le rendement en résidus solides (char) est de 59 % alors que les rendements en phase aqueuse et gaz sont respectivement de 29 % et 1 %.

Pour les deux autres expériences, comprenant un plateau isotherme à 260 °C, la phase hydrophobe a pu être séparée en une phase huileuse et des résidus solides. Le rapport des rendements huile et résidus solides, respectivement Y_{huile} et Y_{solide} (équations 2-7 et 2-8), n'est pas influencé par le temps de réaction. Pour 60 et 400 min de temps de réaction, $Y_{\text{huile}}/Y_{\text{solide}} \approx 3$. En revanche, le rendement total en phase hydrophobe $Y_{\text{hydrophobe}}$ décroît de 54 % après 60 min à 49 % à 400 min. Dans le même temps, les rendements en gaz Y_{gaz} et en produits hydrosolubles Y_{aqueux} augmentent avec le temps de réaction.



Figure 3-5 : Fractionnement de la phase hydrophobe obtenue après 60 min (a), en phase huileuse (b) et résidus solides (c)

L'évolution de la composition des phases hydrophobes (huile + résidus solides) et des autres produits de conversion hydrothermale, suggère que la transformation de la biomasse en bio-bitume, commence par la formation d'un bio-char solide par HTC durant la phase de

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

chauffe. Ce bio-char est ensuite progressivement liquéfié par HTL durant le plateau isotherme, ce qui conduit à la formation de l'huile.

La filtration des résidus solides pour les expériences de 60 et 400 min donne une fraction de résidus solides identique. Par rapport à la biomasse initiale, les rendements en résidus solides sont de 23 % en masse +/- 1,5 % (figure 3-3). Ces rendements ne sont pas influencés par le temps de réaction. Une fois cette séparation faite, il est possible d'étudier chaque phase séparément. La figure 3-5 présente les différentes phases après séparation.

La différence entre la phase hydrophobe (figure 3-5 (a)) et la phase huileuse (figure 3-5 (b)) est visible. La phase hydrophobe est une pâte très malléable, qui peut néanmoins s'effriter facilement. En revanche, la phase huileuse est une huile très visqueuse.

De plus, afin de s'assurer de la bonne séparation des résidus solides et de la phase huileuse, les résidus solides ont été à nouveau lavés dans le dichlorométhane (figure 3-6). Les résidus solides ne sont pas solubles dans le dichlorométhane, et le solvant ne se colore que très légèrement, ce qui indique que les résidus solides contiennent très peu d'huile résiduelle soluble.



Figure 3-6 : Résidus solides dans le dichlorométhane

Le protocole de fractionnement de la phase hydrophobe permet de séparer la phase solide (résidus solides) de la phase huileuse. Ces trois phases-là vont pouvoir être caractérisées physiquement et chimiquement. Le but est de comprendre l'influence des résidus solides sur les propriétés de la phase hydrophobe avec une attention particulière sur la rhéologie de ces phases. La phase hydrophobe obtenue après 0 min est uniquement composée de résidus solides. Ainsi pour des temps plus longs de réaction, ces résidus solides

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

peuvent se transformer pour donner une phase huileuse. Cependant, une partie des résidus solides demeure toujours dans les phases hydrophobes obtenues après 60 et 400 min de temps de réaction.

III.2) Composition chimique des phases hydrophobes

L'analyse élémentaire et le taux de cendres ont été effectués sur chaque phase disponible pour les trois temps de réaction étudiés dans ce chapitre. Les résultats de ces analyses sont rassemblés dans le tableau 3-1. Le taux de cendres de la biomasse initiale est directement relié aux composés inorganiques présents, issus notamment des sels présents dans le milieu de culture des micro-algues. (Il est aussi possible de trouver des métaux à l'état de traces.) Le taux de cendres des phases hydrophobes est quasi constant (entre 15 et 17 % quel que soit le temps de séjour). Dans le même temps, pour les expériences de 0, 60 et 400 min, les rendements en phase hydrophobe sont respectivement de 59 % ; 54 % et 49 %. Les taux de cendres maximums pour les phases hydrophobes obtenues après 0, 60 et 400 min seraient donc respectivement de 20,7 % ; 20,3 % et 19,9 %. Une partie des composés inorganiques sont donc probablement solubilisés dans la phase aqueuse. Néanmoins, il apparaît que les composés inorganiques (et donc a priori le milieu de culture des micro-algues) jouent un rôle important sur la composition des résidus solides.

L'analyse de la phase huileuse montre que le taux de cendres, pour les temps de réaction de 60 et 400 min, est très faible, entre 0 et 2 %. Les résidus solides possèdent un taux de cendres bien plus élevé, avec un taux de 37 % après 60 min et 55 % après 400 min. Le fractionnement de la phase hydrophobe permet de mettre en évidence que les deux phases qui la composent sont très différentes. L'une, la phase huileuse est presque exempte de composés inorganiques, alors que les résidus solides sont très chargés en composés inorganiques.

L'analyse élémentaire révèle que la fraction en carbone augmente avec le temps de réaction. Le taux de carbone de la phase hydrophobe obtenue après 0min est de 55 %, ce qui est très proche de celui de la biomasse initiale, 51,5 %. Plus le temps de réaction augmente, plus le taux de carbone augmente jusqu'à la valeur de 74,7 % à 400 min. Une augmentation est aussi observée pour le taux d'hydrogène. Pour 0min de temps de réaction, le taux en

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

hydrogène est similaire à celui de la biomasse, puis augmente avec le temps de réaction. Le taux en oxygène décroît fortement avec le temps de réaction, passant de 29,6 % à 0 min à 8 % à 400 min. De plus, le taux d'azote ne semble pas être affecté par le temps de réaction et reste assez stable (entre 5,8 et 6,4 %). Cependant, le taux d'azote dans les phases hydrophobes est bien inférieur à celui de la biomasse initiale (11,1 %), ce qui peut s'expliquer par la solubilisation des protéines dans l'eau lors de la phase de chauffage. Enfin, le taux de soufre reste stable pour tous les échantillons, entre 1,3 et 2,7 %.

Temps de réaction à 260 °C	Biomasse initiale	Bitume Pétrolier	0 min.	60 min.			400 min.		
Phase	-	-	Hydrophobe	Hydrophobe	Huile	Résidus solides	Hydrophobe	Huile	Résidus solides
Cendre (%)	8,0	0	16,8	17,6	2,1	37,0	14,5	0	55,2
C ^(a)	51,5	85,5	55,7	66,7	72,0	59,8	74,7	74,7	60
N ^(a)	11,1	1,0	6,2	6,4	6,3	6,8	5,8	5,6	3,6
H ^(a)	7,2	9,9	7,1	8,8	9,1	7,1	9,6	9,4	7,2
S ^(a)	1,7	3,6	1,3	1,7	2,2	2,3	2,0	2,6	2,7
O ^(a)	28,5	0	29,6	16,4	10,3	24,0	8,0	7,7	25,8
O/C	0,55	0	0,53	0,25	0,14	0,40	0,11	0,10	0,43

Tableau 3-1: Composition chimique et taux de cendres des phases hydrophobes, huileuses et résidus solides.

La formation de bio-char par un traitement HTC de Spiruline est décrite dans la littérature par Heilmann et al [4]. Pour un traitement de 3 h à 213 °C, les auteurs obtiennent un bio-char contenant 58,4 % de carbone, 6,7 % d'hydrogène et 6,6 % d'azote. La composition de la phase hydrophobe obtenue après 0 min de temps de réaction est très similaire. Ces auteurs ont aussi calculé un pourcentage de carbone récupéré dans le bio-char étant égal à 35 %. Dans le cas de la phase hydrophobe à 0 min, ce pourcentage est de 59 %. Cette différence s'explique par un rendement plus élevé en bio-char (59 % pour celui étudié ici, contre 27 % pour le bio-char obtenu par Heilmann et al [4]).

Les procédés HTC/HTL sont généralement connus pour déstructurer la biomasse, puis la décomposer par déshydratation, décarboxylation ou désamination et enfin des réactions

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

de recombinaison entre fragments réactifs [5], [6]. Durant la conversion hydrothermale, la biomasse rejette de l'oxygène à travers la déshydratation (molécule d'eau) ou la décarboxylation (molécule de dioxyde de carbone). Ces mécanismes vont mener à la diminution du taux O/C et N/C des produits de conversion hydrothermale, comme le bio-char, bio-crude ou bio-bitume par rapport à la biomasse initiale.

Le tableau 3-1 montre le rapport O/C pour les différents produits de conversion hydrothermale. Ce rapport O/C est un outil important pour estimer le degré de désoxygénation atteint lors de la conversion hydrothermale. Une diminution du rapport O/C est observée lorsque le temps de réaction à 260 °C augmente. Néanmoins, la valeur O/C = 0,11 après 400 min de réaction est bien plus grande que la valeur obtenue pour le bitume pétrolier (O/C ≈ 0). Le bitume pétrolier est obtenu après distillation sous vide à des températures comprises entre 350-400 °C pendant plusieurs heures. Les différences de températures de traitement entre le bio-bitume et le bitume pétrolier sont à l'origine de cette différence de rapport O/C. La présence d'oxygène dans le bio-bitume peut perturber le vieillissement du bio-bitume, par l'effet des UV ou de réactions d'oxydation.

La figure 3-7 montre les spectres d'absorption obtenus en spectroscopie infrarouge. Les courbes ont été normalisées par rapport au pic possédant la plus grande intensité. Pour le bitume pétrolier, la plus grande absorption est observée à 2917 cm^{-1} . Cette bande et celle à 2848 cm^{-1} sont associées aux vibrations d'élongation de la liaison C-H, qui indiquent la présence d'alkyl C-H. La bande à 1468 cm^{-1} est corrélée à celle à 1374 cm^{-1} et sont attribuées à la flexion des liaisons C-H. Le bitume pétrolier est principalement aliphatique en raison de sa composition élevée en hydrocarbures. Au contraire, pour la biomasse initiale (Spirugrass), les bandes les plus fortes sont observées à 1639 cm^{-1} et 1535 cm^{-1} . Des bandes d'intense absorption entre 3000 et 3500 cm^{-1} et à 1070 cm^{-1} sont aussi observées. Un tel profil est en accord avec des composés oxygénés aliphatiques ou azotés.

Les phases hydrophobes obtenues après 0, 60 et 400 min de temps de réaction, montrent un profil similaire à la Spirugrass. L'absorption intense entre 3000 et 3500 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons O-H et N-H, et traduisent la présence d'eau, de fonction alcool, d'acide carboxylique ou bien d'amides et amines primaires et secondaires. Il est à noter que l'intensité de ces bandes diminue lorsque le temps de réaction augmente. Une

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

tendance similaire est observée pour les vibrations d'élongation de C=O, C-N et C=C à 1667, 1639 et 1535 cm^{-1} , qui indiquent la présence de cétones, aldéhydes, esters, amides secondaires et de composés insaturés.

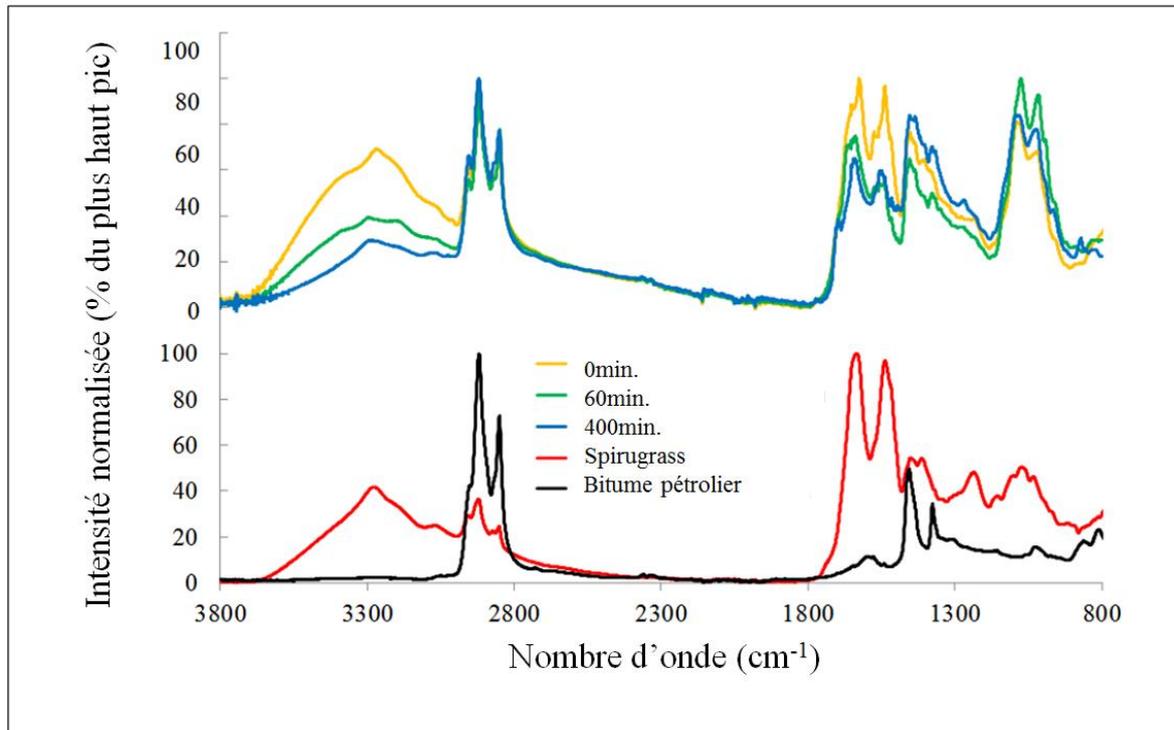


Figure 3-7 : Spectrogrammes infrarouges du bitume pétrolier, de la Spirugrass et des phases hydrophobes obtenues après plusieurs temps de réaction à 260°C

A l'instar des mesures faites en analyse élémentaire, l'analyse des spectrogrammes infrarouges, montre que les phases hydrophobes contiennent encore de l'oxygène et de l'azote dans des proportions bien supérieures à celle du bitume pétrolier.

III.3) Distribution de masses moléculaires de la phase huileuse

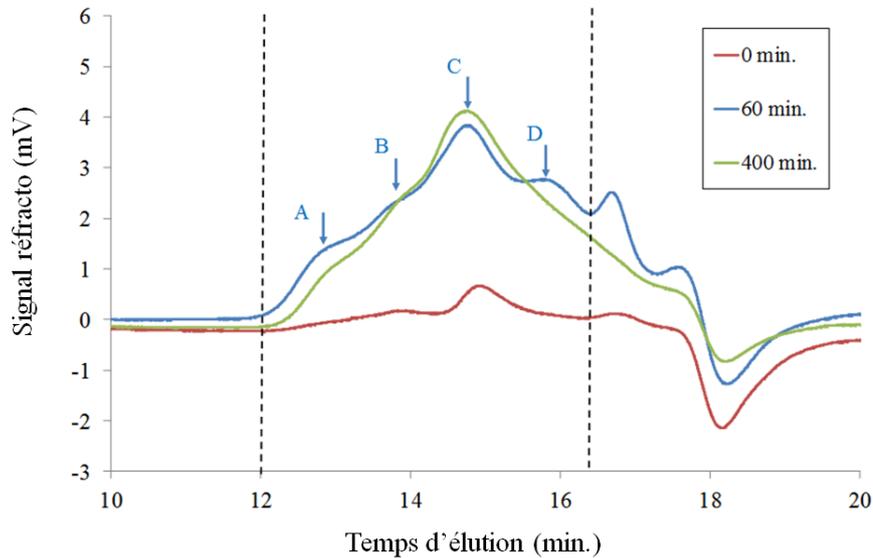
Les courbes d'élution obtenues pour le bitume pétrolier et les produits de liquéfaction sont présentées en figure 3-8. Le signal est beaucoup plus petit pour l'échantillon obtenu après 0 min à 260 °C. Ceci peut s'expliquer par une teneur en huile très faible, ce qui est cohérent avec l'impossibilité d'isoler une fraction huileuse par filtration pour l'échantillon 0min (figure 3-3).

Pour tous les échantillons, les temps d'élutions correspondant aux distributions de masses molaires sont compris entre 12 (temps d'exclusion dû au volume mort des colonnes)

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

et 16,7 min (le temps d'éluion du solvant THF). Le chromatogramme exploitable est donc situé entre les deux barres verticales noires en pointillés.

(a)



(b)

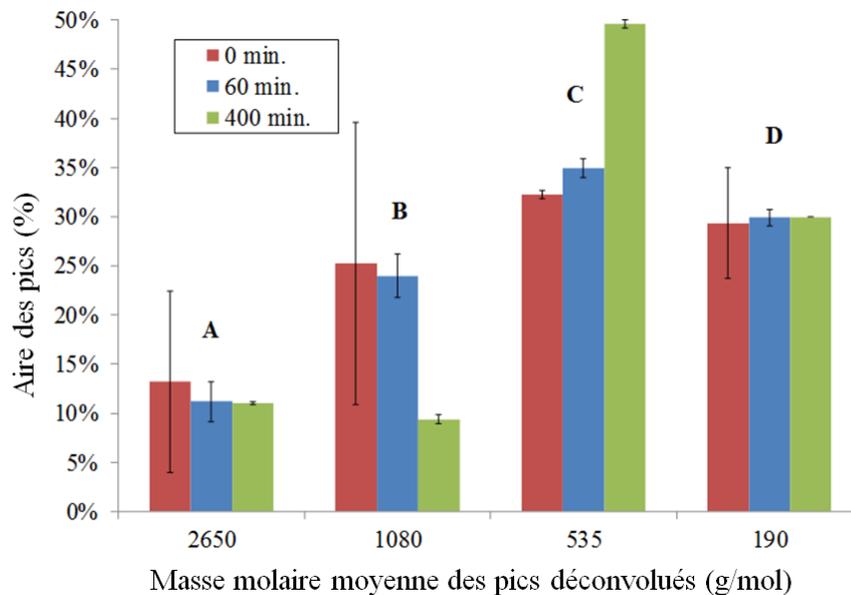


Figure 3-8 : Résultats CES : Courbes d'éluions (a). Les positions des 4 pics déconvolués A, B, C et D observés pour les produits de conversion hydrothermale sont indiquées. Masse molaire et aire relative des pics A, B, C et D pour les différents temps de réaction à 260 °C

Quatre pics principaux (indiqués par les flèches sur la figure 3-8 (a)) ont pu être détectés par déconvolution pour les trois temps de réaction à 260 °C. Le maximum de ces pics correspond aux masses molaires suivantes (en équivalent PS) qui serviront à nommer ces populations : A (2650 g/mol), B (1080 g/mol), C (535 g/mol) et D (190 g/mol). Selon le protocole de préparation des échantillons, la concentration des échantillons est la même (1

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

% massique) ce qui permet de comparer les aires des pics et donc d'analyser l'évolution des populations. En effet, les temps d'éluion des pics ne changent pas avec le temps de réaction et donc les différents types de population ne semblent pas se modifier. L'évolution des équilibres entre ces quatre pics/populations en fonction du temps de réaction est montrée en figure 3-8 (b). Il est à noter que pour l'échantillon « 0 min », le faible signal obtenu amène à un fort écart-type sur les pourcentages des quatre populations à cause des difficultés de préparation des échantillons précités. La plus grande (A) et la plus petite (D) population en masse molaire ne sont pas affectées de manière significative par le temps de réaction à 260 °C. A contrario, la population (B) diminue fortement alors que (C) augmente aussi et représente la population majeure (jusqu'à 50 % après 400 min).

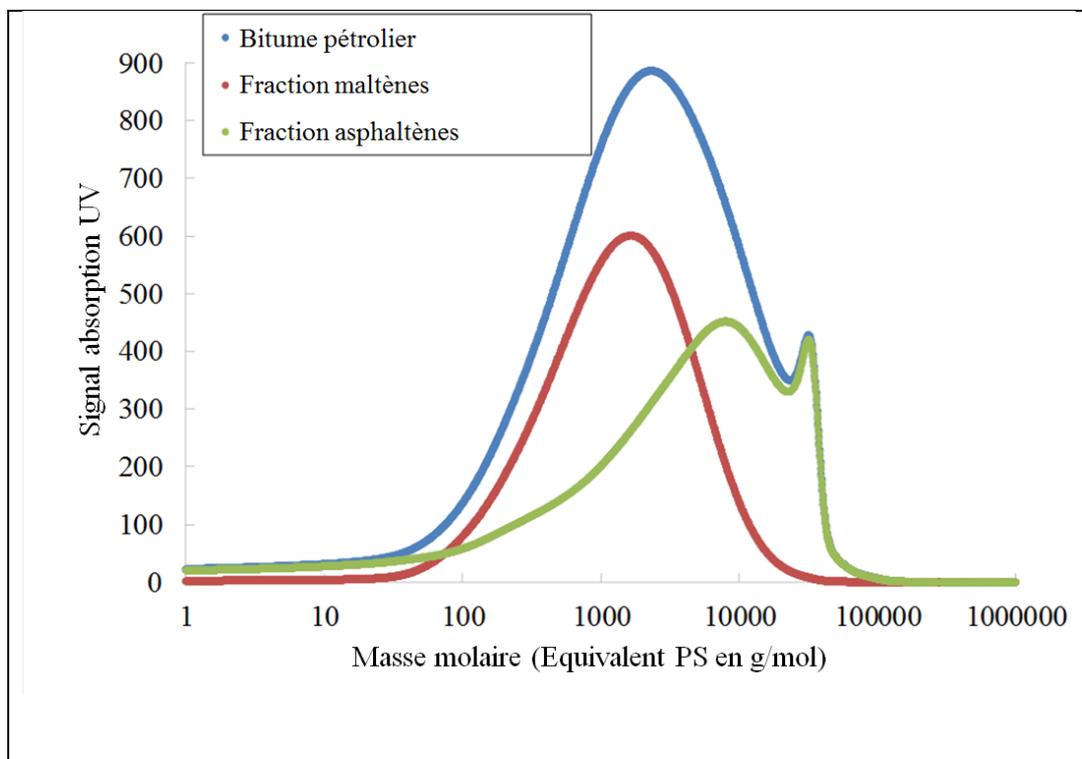


Figure 3-9 : Distribution des masses molaires obtenues par CES d'un bitume pétrolier

La distribution des masses molaires présentée en figure 3-8 (b) est assez similaire à celle du bitume pétrolier présentée en figure 3-9. La courbe CES du bitume pétrolier (courbe bleue) a été obtenue pour l'échantillon de bitume brut. La courbe rouge a été obtenue après solubilisation du bitume pétrolier dans le pentane, afin d'en extraire la fraction malténique. Cette fraction malténique possède une masse molaire moyenne d'environ 1800 g/mol. La

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

différence entre ces deux courbes correspond à la fraction asphalténique (courbe verte), qui présente un pic principal à 8700 g/mol, et un pic secondaire à 32 000 g/mol qui correspond aux agrégats.

IV) Structure et propriétés rhéologiques des phases hydrophobe et huileuse

IV.1) Cristallisation lors du stockage

La diffraction sous rayons X permet d'identifier des fractions cristallisées dans un matériau amorphe. Cependant, les matériaux inorganiques comme les métaux ou sels présents dans les bio-bitumes sont très susceptibles d'apparaître sur les signaux DRX. La figure 3-10 présente les diffractogrammes obtenus pour la phase hydrophobe obtenue après 60 min de temps de réaction, pour la phase huileuse extraite de cette dernière, et des cendres issues de la phase hydrophobe. Il est à préciser que les cendres analysées en figure 3-10, ne sont pas les résidus solides de la phase hydrophobe, mais bien les cendres obtenues après traitement de taux de cendre décrit dans le chapitre 2. En effet, le signal DRX est fortement sensible aux métaux et sels, ainsi, le test des cendres permet d'identifier les pics liés aux métaux et sels.

La figure 3-10, montre que le signal obtenu pour la phase hydrophobe possède un halo amorphe, pour des valeurs de 2θ comprises entre 15 et 35, et beaucoup de pics communs avec le signal obtenu pour les cendres. Le signal de la phase hydrophobe est faible, et le halo amorphe ne se démarque pas beaucoup des pics liés aux métaux et sels.

En revanche, le signal obtenu pour la phase huileuse (obtenue par filtration de la phase hydrophobe), possède un halo amorphe bien plus visible, avec beaucoup moins de pics liés aux métaux et sels. Or, si le bio-bitume possède une partie cristallisable, la reformation des cristaux sera observable par une apparition de pics sur le halo amorphe. Dans cette optique, la phase huileuse a été chauffée à 80 °C pendant 30 minutes, puis testée en DRX. Ensuite, elle a été stockée pendant 6 jours, puis testée à nouveau. La figure 3-11 présente les diffractogrammes de la phase huileuse, directement en sortie d'étuve après 30 min à 80 °C (0 h après étuve), et après 6 jours de stockage à température ambiante (144 h après étuve). La figure 3-11 se focalise sur le halo amorphe, pour des valeurs de 2θ comprises entre 15 et 35.

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

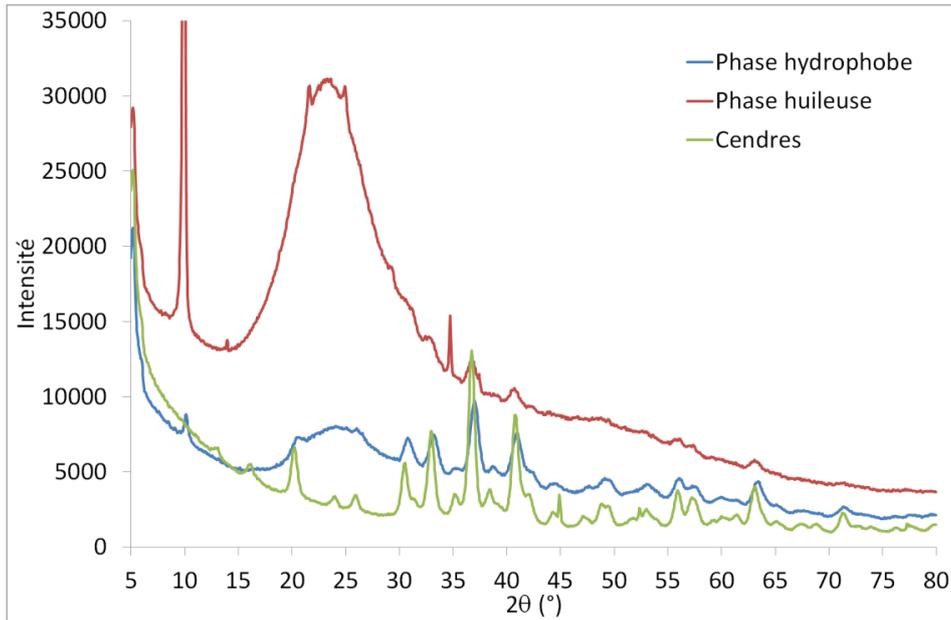


Figure 3-10 : Diffractogrammes de la phase hydrophobe obtenue après 60min, de sa phase huileuse isolée, et des cendres issues de la phase hydrophobe

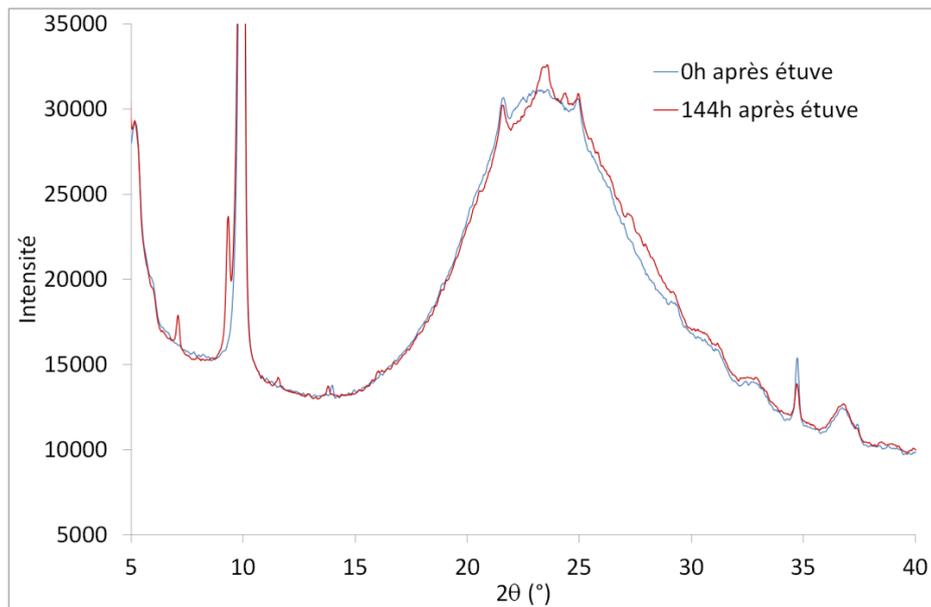


Figure 3-11 : Diffractogrammes de la phase huileuse (60 min) obtenus en sortie d'étuve, et après 144 h de repos à température ambiante

Après 144 h de stockage, un pic s'est reformé sur le halo amorphe (pour $2\theta \approx 23^\circ$). Cette reformation de pic indique qu'une cristallisation a lieu lors du stockage du matériau. Deux autres pics réapparaissent avec le temps de stockage, un petit pic pour une valeur de $2\theta \approx 7$ et un autre, présent sur le grand pic à $2\theta \approx 10$. Cela rend cette cristallisation difficile à quantifier.

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

Afin de déterminer la température de fusion de cette fraction cristalline, des échantillons ont été analysés en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) selon le protocole défini au chapitre 2. La figure 3-12 présente les deux courbes DSC pour la phase hydrophobe obtenue après 60 min de temps de réaction. Lors des deux passages, une transition vitreuse est visible, aux alentours de -6, -7 °C. Les bitumes pétroliers ont eux aussi une transition vitreuse, située généralement vers -20 °C, mais qui peut selon le grade du bitume, se situer entre +5 °C et -40 °C [8]. De plus, lors du premier passage, un phénomène endothermique est visible avec une valeur de 2,2 J/g. Ce phénomène endothermique n'est plus visible sur le second passage, bien qu'aucune perte de masse n'ait été enregistrée. Cela semble démontrer qu'il s'agit d'un phénomène lent. Ce pic endothermique peut être synonyme de fusion de la partie cristallisée ou de réorganisation de la matière.

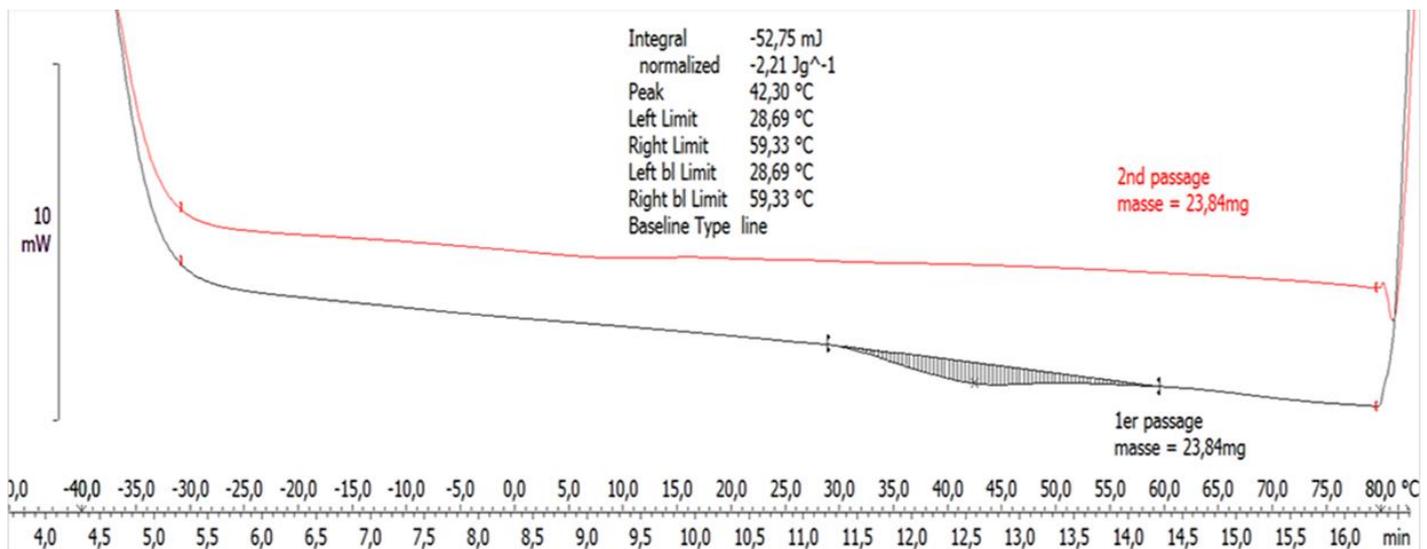


Figure 3-12 : Courbe DSC (exo up) de la phase hydrophobe obtenue après 60 min de temps de réaction à 260 °C. La courbe inférieure noire est le premier passage, et la courbe supérieure rouge, le second

Afin de mieux étudier ce phénomène, le même test a été reproduit sur le même échantillon, après des temps de stockage de 2 jours à température ambiante. Comme pour la figure 3-12, le même comportement est observé, à savoir un pic endothermique visible sur le premier passage, qui disparaît lors du second passage. Une fois l'expérience terminée, l'échantillon est stocké à température ambiante pendant 2 jours. Après ce délai, l'échantillon est testé de nouveau, pour donner deux nouvelles courbes. Le pic endothermique réapparaît après un certain temps de stockage. Pour cette expérience, 2 jours de stockage ont permis au matériau de se réorganiser, amenant ainsi à un nouveau pic endothermique, dont la

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

valeur du pic et l'aire sont amoindries par rapport à celle citée ci-dessus. Cependant, lors du second passage, le pic endothermique disparaît à nouveau. Le matériau se réorganise donc dans le temps, avec une cinétique assez lente.

Ce phénomène endothermique peut être attribué à la fusion de la fraction cristallisable du bio-bitume détectée en DRX. Ces cristaux fondent aux alentours de 40 °C, et se reforment progressivement lors du stockage à 25 °C. En réalisant des analyses DSC et DRX, pour des temps de stockage identiques à 25 °C, il est possible d'étudier la cinétique de cristallisation lors du stockage. Les résultats des caractérisations après différents temps de stockage (0, 2, 5, 7, 24, 26, 30, 48, 72 et 144 h) sont donnés le tableau 3-3.

La valeur de la température de transition vitreuse ne semble pas être affectée par le temps de stockage. La transition vitreuse est un phénomène physique relié à la partie amorphe des matériaux, il est donc normal de ne voir aucune évolution en fonction du temps de stockage. En revanche, le phénomène endothermique est très impacté par le temps de stockage. En effet, la valeur du pic endothermique augmente légèrement avec le temps de stockage, de 39 °C à 46,5 °C pour des temps de stockage supérieurs à 48 heures. De plus, la valeur de l'enthalpie de transformation augmente beaucoup avec le temps de stockage. Elle est quasiment nulle pour 0h de stockage, et vaut 4,89 J/g à 144 h. Parallèlement, le taux de cristallinité augmente avec le temps de stockage, mais reste très faible (inférieur à 4 %).

Le tracé de l'évolution de l'énergie mesurée en DSC en fonction du taux de cristallinité est obtenu en DRX sur la figure 3-13 montre que ces deux grandeurs sont corrélées, avec une valeur de $R^2 = 0,9487$.

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

Temps de stockage (h)	DSC			DRX
	T _g (°C)	T _f (pic endothermique) (°C)	Energie de transformation (J/g)	Taux de cristallinité (%)
0	-10,42	39,21	0,041	0,000
2	-11,52	39,58	0,063	0,000
5	-10,49	42,26	0,57	0,000
7	-10,61	43,23	0,59	0,000
24	-11,34	45,81	3,03	1,717
26	-11,31	43,86	4,16	2,318
30	-11,89	46,02	3,43	2,923
48	-11,67	46,64	4,26	3,387
72	-11,48	46,32	5,02	3,408
144	-11,46	46,43	4,89	3,723

Tableau 3-3 : Effet du temps de stockage sur la cristallisation

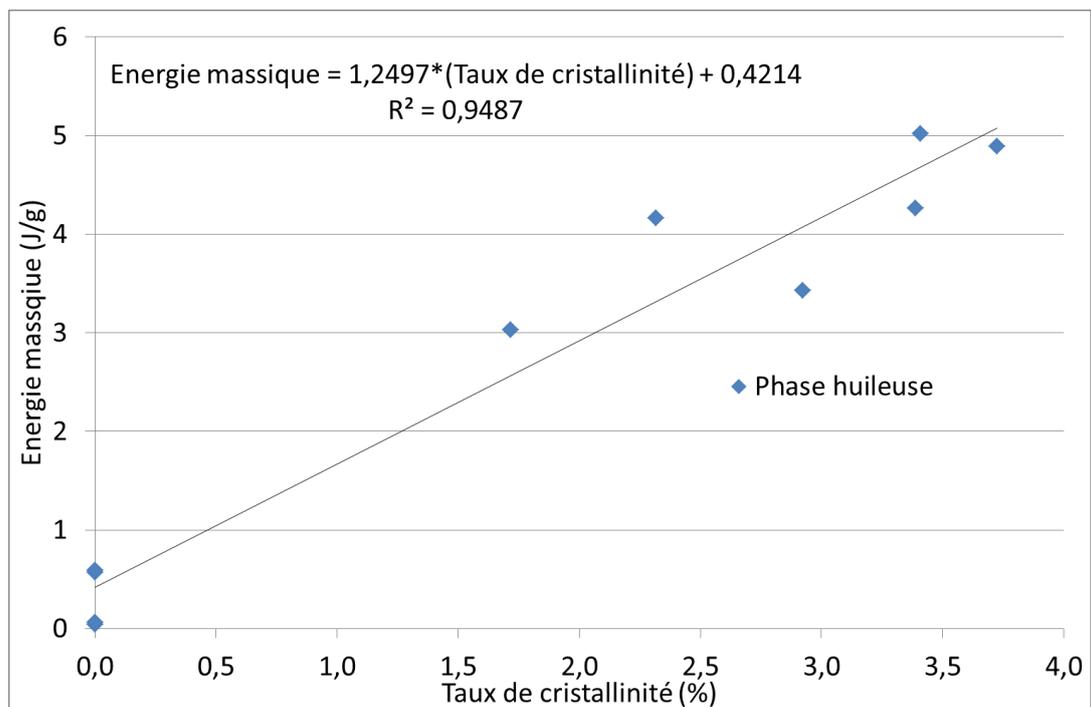


Figure 3-13 : Corrélation entre le phénomène observé en DSC et celui observé en DRX pour la phase huileuse (60 min)

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

IV.2) Comportement rhéologique

IV.2.1) Diagrammes de Black et courbes isochrones

La norme NF 14770 a été utilisée pour les caractérisations rhéologiques. Cette norme établie pour les bitumes pétroliers se révèle particulièrement adaptée aux matériaux étudiés dans cette thèse. En effet, elle prévoit de chauffer les échantillons à 80 °C avant chaque test, ce qui permet de faire fondre la phase cristallisable, dont la teneur variable en fonction du temps de stockage aurait pu perturber les mesures. La préparation de l'échantillon est donc primordiale pour la qualité des résultats. Vu les temps de mesures, il est possible d'estimer que les études rhéologiques s'effectuent sur des phases considérées 100 % amorphes (mise à part les résidus inorganiques). La signature rhéologique des différentes phases est un paramètre clé pour étudier les similitudes entre le bitume pétrolier et le bio-bitume issu de Spirugrass. La rhéologie teste les propriétés intrinsèques du matériau et permet de donner des informations importantes sur la possible utilisation du bio-bitume comme un liant bitumineux. Les diagrammes de Black des phases hydrophobes (huile + résidus solides) et des phases huileuses seules, obtenues après 60 et 400 min à 260 °C sont présentés en figure 3-14.

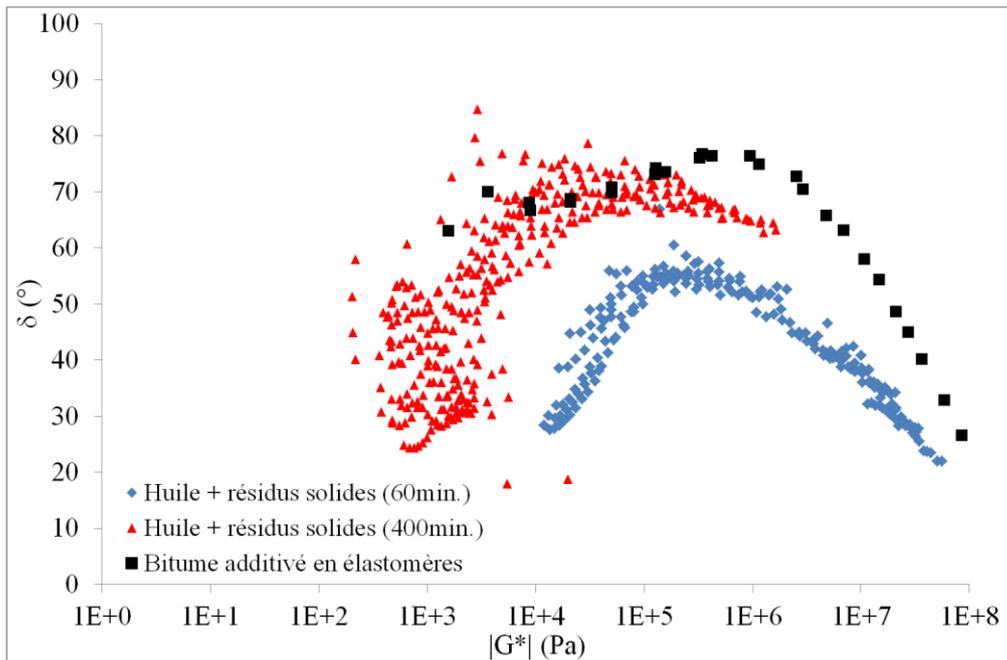
Dans le cas de la phase hydrophobe obtenue après 60min à 260°C, le comportement rhéologique est similaire à un bitume additivé en élastomères (figure 3-14 (a)). Le matériau est un solide rigide à basses températures (à 5°C, $|G^*| \approx 10^8$ Pa et $\delta \ll 45^\circ$), et devient un liquide visqueux lorsque la température augmente ($\delta > 45^\circ$), puis possède un comportement de solide souple à hautes températures (à 80 °C, $|G^*| \approx 10^4$ Pa et $\delta < 45^\circ$). Ce résultat est en accord avec ceux reportés dans les travaux de Borghol et al [2], dans les mêmes conditions de conversion hydrothermale.

Pour le même temps de réaction à 260 °C, la signature rhéologique de la phase huileuse est similaire à celle d'un bitume conventionnel (figure 3-14 (b)). Le matériau est un solide rigide à basses températures (à 5 °C, $|G^*| \approx 10^8$ Pa et $\delta \ll 45^\circ$), devient un liquide visqueux lors du chauffage ($\delta > 45^\circ$) et, à hautes températures, n'a plus aucune élasticité résiduelle (à 80 °C, $|G^*| \approx 10^1$ Pa et $\delta \approx 90^\circ$). Ce comportement est équivalent à celui des phases hydrophobes obtenues par conversion hydrothermale, dans les mêmes conditions,

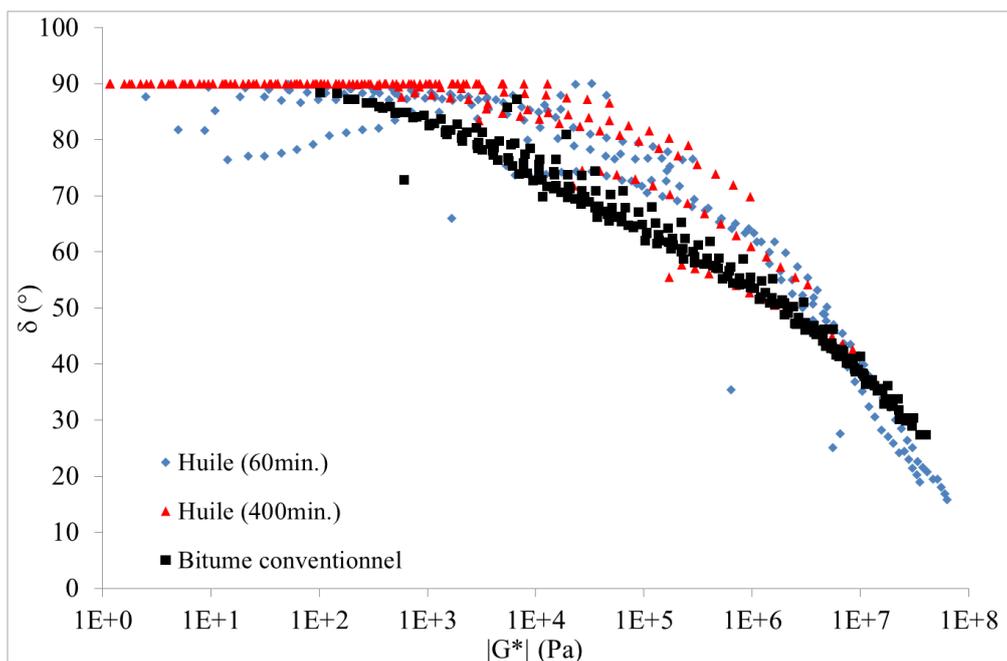
Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

mais pour une souche de micro-algue différente (*Scenedesmus* sp.) [9]. Ainsi, la phase huileuse pourrait être une bonne alternative aux liants bitumineux.

a)



b)



Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

Figure 3-14 : Signature rhéologique des produits hydrophobes viscoélastiques obtenus après conversion hydrothermale de Spirugrass après différents temps de réaction à 260 °C : Diagrammes de Black pour la phase hydrophobe (huile + résidus solides) (a) et pour la phase huileuse seule (b). Les courbes de Black pour les bitumes pétroliers sont tracées pour la comparaison : bitume additivé en élastomères (a) et bitume conventionnel (b)

Pour le temps de réaction de 400 min à 260 °C, la phase hydrophobe obtenue ne présente pas de comportement rigide solide à basses températures (at 5°C $|G^*| \approx 10^6$ Pa ; $\delta > 45^\circ$) (figure 3-14 (a)). En termes d'applications industrielles, ce matériau ne peut pas être utilisé comme un liant bitumineux mais plutôt être considéré comme un bio-pétrole (bio-crude). Pourtant, le comportement rhéologique de la phase huileuse, isolée de la phase hydrophobe obtenue après 400 min, est similaire à celle d'un bitume conventionnel (figure 3-14 (b)).

Les courbes de Black sont un bon moyen d'identifier la signature rhéologique d'un bitume. Néanmoins, les courbes de Black doivent être associées avec des courbes isochrones, afin de connaître la dureté des matériaux. Pour tous les produits mentionnés dans la figure 3-14, la figure 3-15 présente les courbes isochrones. Pour les deux bitumes pétroliers (figure 3-15 (c)), l'évolution de $|G^*|$ en fonction de la température est similaire. Le module complexe $|G^*|$ décroît exponentiellement avec la température sur la plage de température étudiée (5-80 °C).

Les phases hydrophobes (figure 3-15 (a)), sont tracées avec deux bitumes pétroliers. L'un des bitumes pétroliers est dur (grade 10/20) et l'autre est mou (grade 50/70). Sur la plage de température entre 5 et 40 °C, les phases hydrophobes possèdent un comportement équivalent de $|G^*|$ avec la température. La valeur de $|G^*|$ est supérieure pour la phase hydrophobe obtenue après 60 min de temps de réaction, comparée à celle obtenue après 400min, ce qui indique que le bio-bitume obtenu devient plus mou lorsque le temps de réaction augmente. Pour les températures plus élevées, entre 50 et 80 °C, les phases hydrophobes montrent une très faible variation de $|G^*|$ avec la température. Pour 60 min, $|G^*|$ varie de $1,9 \cdot 10^5$ Pa à $2,3 \cdot 10^4$ Pa entre 50 et 80 °C. De plus, pour 400 min, $|G^*|$ ne varie pas entre 50 et 80 °C.

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

Les courbes isochrones des phases huileuses sont tracées sur la figure 3-15 (b). Les deux phases huileuses montrent une courbe isochrone très similaire à celles des bitumes pétroliers. Ainsi, le fractionnement de la phase hydrophobe en une phase huileuse et des résidus solides, est un paramètre important.

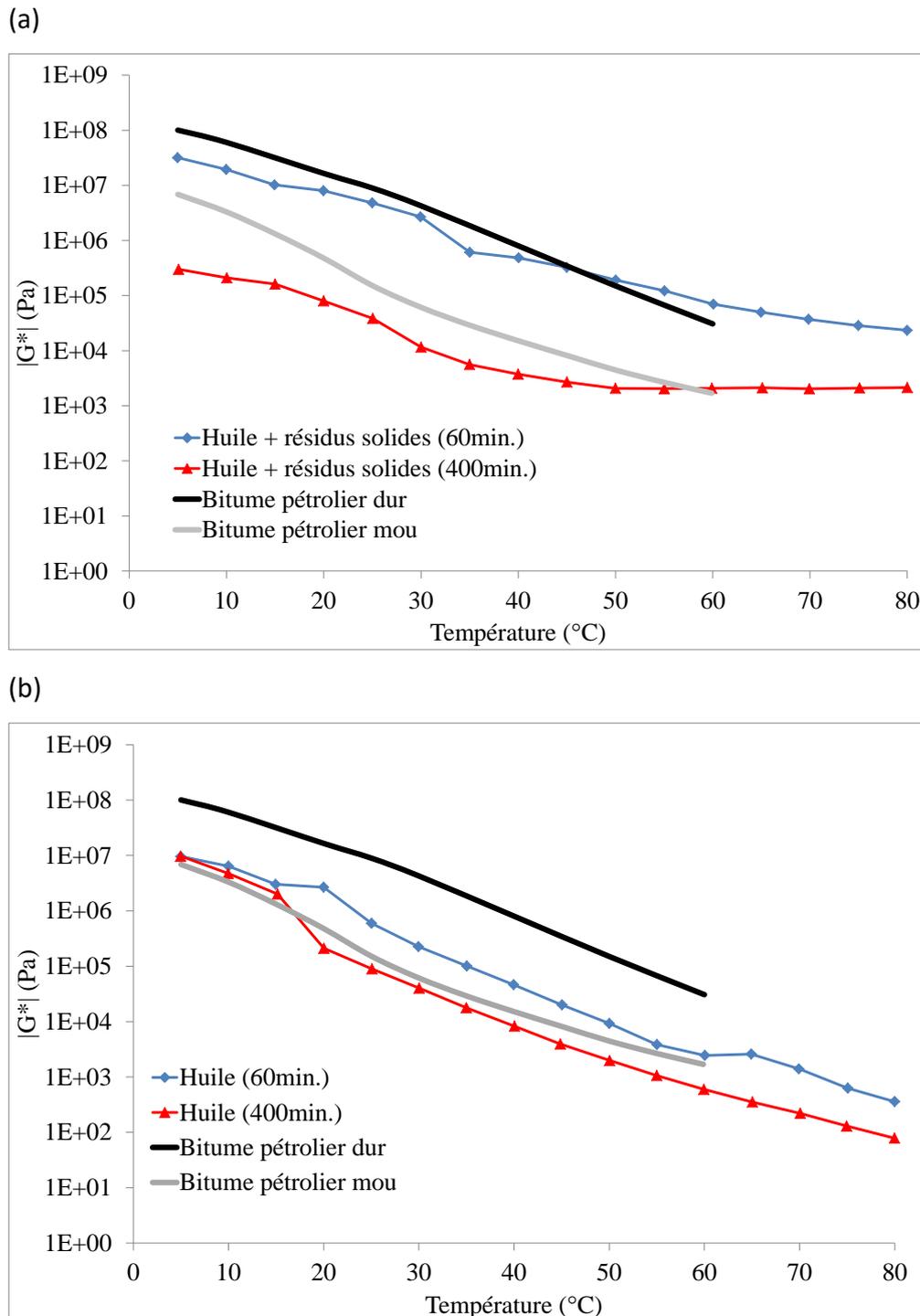


Figure 3-15 : Signature rhéologique des produits hydrophobes viscoélastiques obtenus après conversion hydrothermale de Spirugrass après différents temps de réaction à 260 °C : Courbes

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

isochrones à 1Hz pour les phases hydrophobes (huile + résidus solides) (a) et pour les phases huileuses seules (b). Les courbes isochrones à 1Hz pour les bitumes pétroliers sont tracées pour la comparaison

IV.2.2) Courbes maitresses et influence de la fraction solide

La figure 3-16 montre les courbes maîtresses obtenues pour la viscosité dynamique (figure 3-16 (a)) des échantillons obtenus pour un temps de séjour de 60 minutes à 260 °C. Les facteurs de translation $\log(a_T)$ (figure 3-16 (b)) ont été obtenus par la méthode mathématique décrite au chapitre 1, développée pour les bitumes pétroliers. Il apparaît que cette méthode conduit bien à des courbes maîtresses continues, ce qui tend à confirmer la similitude du comportement rhéologique des bio-bitumes avec celui des bitumes pétroliers.

Toutefois, l'évolution du facteur $\log(a_T)$ est difficilement modélisable avec une loi de type William Landel Ferry :

$$\log(a_{(T_i, T_{ref})}) = \frac{-C_1 \cdot (T_i - T_{ref})}{C_2 + (T_i - T_{ref})} \quad \text{Équation 3-3}$$

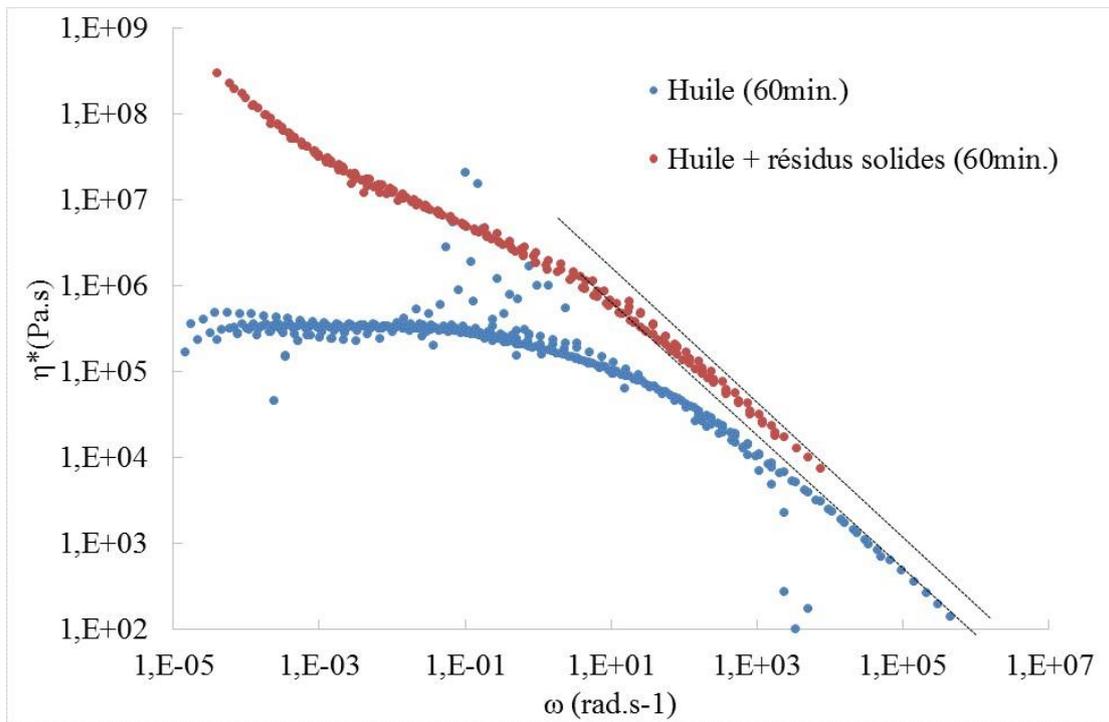
Les courbes tracées sur la figure 3-16 correspondent à une température de référence T_{ref} de 25 °C et des paramètres ajustables $C_1 = 21$ et $C_2 = 204$ pour la phase hydrophobe non filtrée (huile+ résidus solides) $C_1 = 11$ et $C_2 = 100$ pour la phase huileuse. La simulation des points expérimentaux est mauvaise aux températures intermédiaires, particulièrement entre 30 et 35 °C où un saut brutal est observé.

Pour comprendre l'origine de ce phénomène, une expérience de DSC reproduisant l'histoire thermique subie par l'échantillon a été réalisée. Cette expérience mime donc le début du protocole de mesure rhéologique, jusqu'à la fin de la mesure à 30 °C (et donc avant la mesure à 35 °C). Il est apparu que lors d'une rampe de température, cet échantillon montre un pic endothermique dans la gamme de température de 30 à 40 °C. Cette gamme avait déjà été identifiée pour la fusion des échantillons vieillis. Ainsi, le matériau cristallise lors des mesures où la température est inférieure à 30 °C, puis fond lors du protocole de mesure rhéologique. Cela explique pourquoi le modèle de WLF n'est pas adapté.

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

Cependant, il est quand même possible de tracer les courbes maîtresses de viscosité complexe. La phase huileuse montre un comportement newtonien à faible fréquence et rhéofluidifiant à hautes fréquences avec un comportement asymptotique de type loi puissance. Pour la phase hydrophobe en revanche, il n'y a pas de plateau newtonien, mais une augmentation de la viscosité complexe due aux chocs entre les particules solides. Ce comportement est à mettre en relation avec la courbe en cloche obtenue sur les diagrammes de Black.

a)



b)

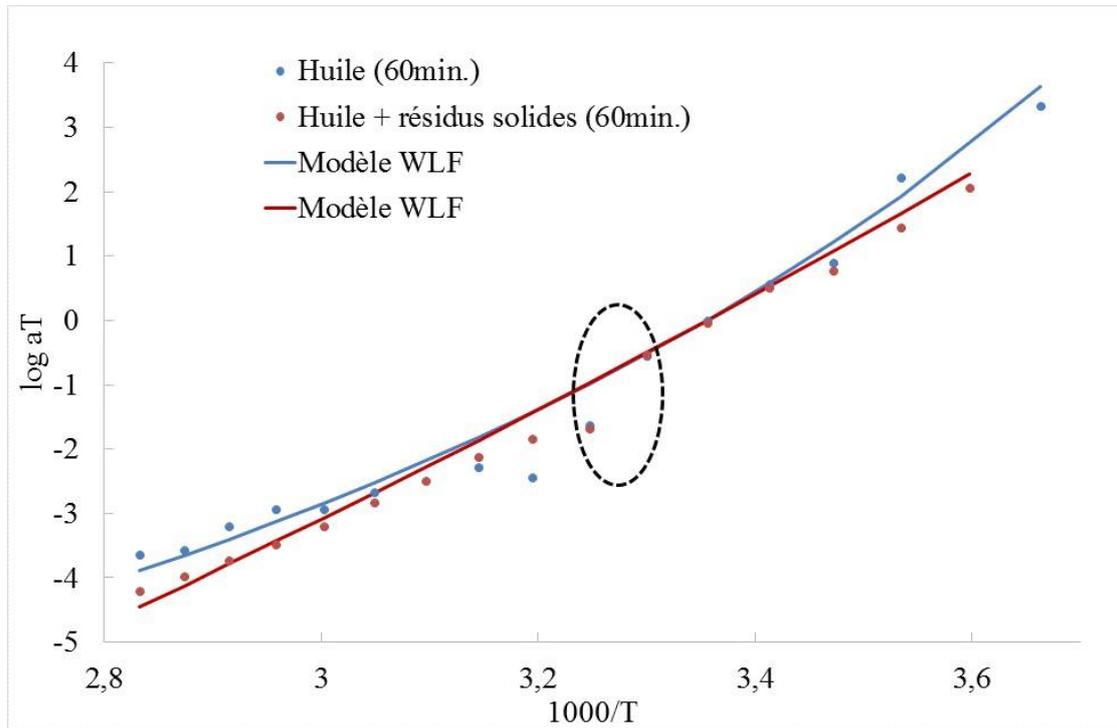


Figure 3-16 : Courbe maitresse obtenue à partir des valeurs des viscosités complexes et facteur de translation en fonction de la température

Néanmoins, le même comportement de type loi puissance est observé aux hautes fréquences, avec une pente similaire. Au-dessus de $\omega = 1000 \text{ rad.s}^{-1}$, le ratio des viscosités complexes des deux matériaux est constant $\eta_{(\text{huile+résidus})} / \eta_{(\text{huile})} \approx 2,42$.

Il est alors possible de modéliser cette valeur avec une loi de Krieger et Doherty :

$$\frac{\eta_{(\text{huile+résidus})}}{\eta_{(\text{huile})}} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{max}}\right)^{-2,5 \cdot \Phi_{max}} \quad \text{Équation 3-4}$$

Cette loi permet de simuler l'augmentation de viscosité induite par la présence de sphères dures ($\Phi_{max} = 0,64$) en fonction de la fraction volumique de phase solide Φ .

L'ajustement de ce paramètre pour avoir un ratio de 2,42 conduit à une fraction volumique de solides de 0,27. Cette valeur est très proche de la fraction massique mesurée précédemment qui est de 0,25.

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

V) Influence du facteur de sévérité du procédé

Le temps de séjour à 260 °C influence fortement le type de produit pouvant être potentiellement substitué par la phase hydrophobe obtenue. Un temps de 60 minutes conduit à un matériau au comportement proche du bitume. Un temps de 0 minutes conduit à un bio-char composé uniquement de particules solides, alors qu'après 400 minutes une phase hydrophobe plus proche d'un bio-crude très visqueux est obtenue.

Lors de l'expérience à 0 min de temps de réaction, la biomasse est majoritairement transformée selon un procédé de type HTC impliquant des températures inférieures à 260 °C lors du chauffage. A contrario, lors des deux autres expériences impliquant un maintien à 260 °C, la biomasse est transformée selon un procédé mixte HTC suivi par HTL. Il est alors possible de proposer un modèle qualitatif du procédé de formation du bio-bitume qui consisterait en une première étape de formation d'un bio-char par HTL lors du chauffage, puis une deuxième étape de HTL de ce bio-char conduisant au bio-bitume pour des temps de séjour court et à un bio-crude pour des temps très longs.

Afin de comparer ces expériences avec les travaux de la littérature sur la production de bio-char (par un traitement isotherme à des températures inférieures à 260 °C) ou de bio-crude (par des traitements isothermes à des températures supérieures à 260°C) à partir de biomasse de Spiruline, il est possible d'utiliser le facteur de sévérité R_0 évoqué au chapitre 1.

$$R_0 = \int_0^t e^{\frac{T(t)-100}{14,75}} dt \quad \text{Équation 1-15}$$

Ce paramètre R_0 a été calculé à l'aide de l'équation 1-15, d'une part pour les différents temps de séjour à 260°C, et d'autre part pour deux études : La première en HTC avec un traitement de 3 heures à 213 °C [4] ; et la seconde en HTL 30 minutes à 300 °C [7]. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau 3-2.

Cycle de température appliqué	Log (R_0)	Produit
Chauffage de 25 à 260 °C / Trempe	5,5	Bio-char ($Y_{\text{solide}} = 55 \%$)
Chauffage de 25 à 260 °C / 60 min. isotherme / Refroidissement lent	6,4	Bio-bitume ($Y_{\text{hydrophobe}} = 50 \%$; $Y_{\text{huile}} = 38 \%$)

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

Chauffage de 25 à 260 °C /400 min. isotherme /Refroidissement lent	7,0	Bio-crude très visqueux ($Y_{\text{hydrophobe}} = 46 \%$; $Y_{\text{huile}} = 34 \%$)
Chauffage de 25 à 213 °C /180 min. isotherme /Refroidissement lent (Heilman : [4])	5,3	Bio-char (Rendement : 27 %)
Chauffage de 25 à 300 °C / 30 min. isotherme /Trempe (Vardon : [7])	7,1	Bio-crude (Rendement : 32%)

Tableau 3-2 : Comparaison des valeurs de R_0 calculées avec l'Equation 1-15 pour différentes conversions hydrothermales de Spiruline et pour la Spirugrass

Il est frappant de constater que des valeurs de $\log(R_0)$ conduisant à un même type de produit sont très proches. Pour les bio-chars, les valeurs de $\log(R_0)$ sont respectivement de 5,3 en HTC « classique » et 5,5 pour 0 minutes. De même, pour les bio-crudes, les valeurs de $\log(R_0)$ sont respectivement de 7,1 en HTL « classique » et 7,0 pour 400 minutes. Enfin, le procédé mixant HTC et HTL conduisant au bio-bitume semble se caractériser par une valeur de $\log R_0$ intermédiaire. Toutefois il est difficile de conclure sur le fait que ce paramètre permette une modélisation plus quantitative du processus et l'optimisation du procédé.

Conclusions

Cette étude expérimentale impliquant une étape de chauffage lent, comme dans les travaux antérieurs sur la production de bio-bitume, a permis de mettre en évidence un mécanisme de formation en 2 étapes : Un bio-char majoritairement solide est formé par carbonisation hydrothermale lors du chauffage, puis transformé en un matériau riche en fraction huileuse contenant des résidus solides lors de l'isotherme à 260 °C correspondant à une deuxième étape de liquéfaction hydrothermale. D'après l'évolution de la pression, la réaction semble se terminer après environ 350 minutes à 260 °C. Néanmoins pour des temps aussi élevés (ici pour 400 minutes), le matériau obtenu est plus proche d'un pétrole brut chargé en particules solides que d'un bitume.

En termes de composition, de structure et de propriétés, le bio-bitume obtenu après 60 minutes présente à la fois des similitudes et des différences avec le bitume pétrolier :

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

- La désoxygénation est loin d'être totale, même si une diminution du facteur O/C dans le temps est observée. De nombreux groupements polaires sont présents dans le bio-bitume.
- En termes de masses moléculaires, les molécules constituant la phase huileuse du bio-bitume sont similaires à la phase malténique.
- La phase solide qui a une influence très importante sur les propriétés rhéologiques est très différente des asphaltènes du bitume pétrolier, avec une teneur importante en minéraux d'après les taux de cendres mesurés. Ce point est important car selon le milieu de culture utilisé pour la production de la biomasse microalgale, la teneur et la nature de minéraux est susceptible de changer.
- Enfin, en termes de structure, le bio-bitume présente une fraction cristallisable comme certains bitumes pétroliers. Cette capacité à cristalliser rend difficile la modélisation de son comportement par la loi de WLF. Par contre l'augmentation de viscosité aux hautes fréquences en présence des particules solides est bien décrite par une loi de type Krieger-Doherty.

En comparant les expériences de conversion hydrothermale à celles menées avec de l'eau seule, des différences importantes au niveau de l'évolution des signaux mesurés ont été observées : Une accélération du chauffage est observée au-dessus de 200 °C en présence de biomasse, probablement du fait de l'exothermie de la réaction. Ce phénomène sera étudié plus en détail au chapitre 4. Parallèlement, il semble que le facteur de sévérité R_0 puisse être utilisé comme critère de modélisation et d'optimisation du procédé. Ce point sera traité au chapitre 5.

Références :

- [1] M. Audo, « Evaluation du potentiel rhéologique d'huiles issues de microalgues pour des applications en tant que matériaux de substitution aux bitumes », oct. 2013. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01568960>. (Consulté le: sept. 05, 2019).
- [2] I. Borghol *et al.*, « Biosourced analogs of elastomer-containing bitumen through hydrothermal liquefaction of *Spirulina* sp. microalgae residues », *Green Chem.*, vol. 20, n° 10, p. 2337-2344, mai 2018.
- [3] ThermExcel Tables Physical characteristics of boiling water, « Boiling water, Density, Specific enthalpy, sensible heat, absolute, atmospheric, gauge pression, point », 18-sept-2019. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.thermexcel.com/english/tables/eaubou1.htm>. [Consulté le: 18-sept-2019].

Chapitre 3 : Mécanisme de formation du bio-bitume en conditions «optimales»

- [4] S. M. Heilmann *et al.*, « Hydrothermal carbonization of microalgae », *Biomass Bioenergy*, vol. 34, n° 6, p. 875-882, juin 2010.
- [5] J. A. Libra *et al.*, « Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis », *Biofuels*, vol. 2, n° 1, p. 71-106, janv. 2011.
- [6] L. Qian, S. Wang, et P. E. Savage, « Fast and isothermal hydrothermal liquefaction of sludge at different severities: Reaction products, pathways, and kinetics », *Appl. Energy*, vol. 260, p. 114312, févr. 2020.
- [7] D. R. Vardon, B. K. Sharma, G. V. Blazina, K. Rajagopalan, et T. J. Strathmann, « Thermochemical conversion of raw and defatted algal biomass via hydrothermal liquefaction and slow pyrolysis », *Bioresour. Technol.*, vol. 109, n° Supplement C, p. 178-187, avr. 2012.
- [8] D. Lesueur, « The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 145, n° 1-2, p. 42-82, janv. 2009.
- [9] M. Audo *et al.*, « Subcritical Hydrothermal Liquefaction of Microalgae Residues as a Green Route to Alternative Road Binders », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, n° 4, p. 583-590, avr. 2015.

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction	122
Introduction	123
I) Expériences réalisées	124

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

I.1) Calorimétrie différentielle à balayage.....	124
I.2) Réacteur instrumenté de 300 mL.....	125
I.2.1) Protocole de mesure.....	125
I.2.2) Réacteur non isolé thermiquement.....	127
I.2.3) Réacteur isolé thermiquement.....	129
II) Résultats et discussions.....	130
II.1) Calorimétrie différentielle à balayage.....	130
II.1.1) Ligne de base et Influence de l'eau sur le signal.....	130
II.1.2) Évaluation de l'enthalpie de réaction pour un échantillon de cellulose.....	134
II.1.3) Reproductibilité des mesures pour les résidus de Spiruline.....	136
II.2) Réacteur non isolé.....	138
II.2.1) Analyse de l'évolution des signaux mesurés.....	138
II.2.1) Bilan thermique et limites de l'analyse énergétique.....	142
II.3) Réacteur isolé.....	145
II.3.1) Analyse de l'évolution des signaux mesurés.....	146
II.3.2) Bilan thermique et estimation de l'enthalpie de réaction.....	149
II.3.3) Estimation de la cinétique à partir du signal de pression.....	150
a) Calcul simplifié.....	151
b) Calcul basé sur la loi des gaz réels.....	152
Conclusion.....	156
Références.....	157

Introduction

Ce chapitre a pour objectif principal de déterminer l'enthalpie de réaction responsable de l'exothermie observée au chapitre 3 lors du procédé de conversion hydrothermale à 260 °C. Un second objectif est de caractériser la cinétique de réaction durant l'isotherme.

Selon une récente revue bibliographique sur l'enthalpie des réactions de conversion hydrothermale de la biomasse [1], il existe trois méthodes d'évaluation différentes. La

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

première technique est basée sur la loi de Hess, permettant le calcul d'un bilan énergétique entre la biomasse initiale et les produits de réaction hydrothermale. La seconde consiste à réaliser des mesures DSC en capsules hautes pressions, contenant de l'eau et de la biomasse, afin de mimer une expérience de conversion hydrothermale [2], [3]. Enfin, la dernière méthode consiste à réaliser un bilan énergétique sur un réacteur instrumenté [4].

Chaque méthode présente des avantages et inconvénients. Bien qu'elle ne nécessite pas de mesures thermiques, l'application de la loi de Hess demande une caractérisation détaillée des produits (gaz, liquide et solide), qui sont très complexes en procédé HTC/HTL. Cette complexité amène souvent à une surestimation de l'enthalpie calculée [1]. Les mesures DSC sont particulièrement efficaces pour les biomasses homogènes en constitution, comme la cellulose pure [3]. Cependant, pour des biomasses plus complexes, ces mesures aboutissent à de forts écarts-types (35 % pour le bois [3], même si certaines techniques expérimentales semblent réduire l'incertitude de mesure [2]). Pour les biomasses complexes et non-homogènes, les auteurs de la revue bibliographique citée plus haut suggèrent que les mesures sur un réacteur instrumenté restent la meilleure solution. Néanmoins, ils insistent aussi sur le fait que les biais possibles liés aux pertes et à l'inertie thermique sont à considérer avec précaution [1].

Dans ce chapitre, étant donné la complexité de la biomasse Spirugrass, la dernière technique sera privilégiée, en utilisant le réacteur instrumenté avec des capteurs thermiques (capteurs de flux et thermocouples) supplémentaires par rapport au chapitre 3. Un temps de séjour de 400 minutes, permettant une réaction totale, sera utilisé pour toutes les expériences sur ce réacteur. Un focus sur l'exploitation des signaux de l'instrumentation sera fait. Outre l'évolution de la pression et du champ de température, une instrumentation supplémentaire sera utilisée pour évaluer d'une part le flux de chaleur apporté par le système de chauffage par effet Joule ; et d'autre part les pertes par transferts thermiques. Dans un premier temps le dispositif de contrôle thermique du chapitre 3 sera utilisé, puis dans un deuxième temps le réacteur sera isolé thermiquement de manière à limiter les pertes thermiques.

Parallèlement, le procédé sera reproduit en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) à l'aide de capsules haute pression contenant les mêmes proportions d'eau et de

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

biomasse que dans le procédé. Il sera confirmé que cette technique décrite dans la littérature pour l'estimation de l'enthalpie de réaction est difficilement applicable à la biomasse étudiée dans cette thèse.

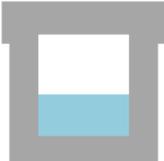
I) Expériences réalisées

I.1) Calorimétrie différentielle à balayage

Afin d'étudier la réaction de liquéfaction hydrothermale par calorimétrie différentielle à balayage, plusieurs expériences ont été réalisées. Comme le signal obtenu en DSC est un signal différentiel, il faut que le creuset de référence soit vide, afin que la différence de signal soit due à l'échantillon uniquement. Cependant, pour la liquéfaction hydrothermale, la réaction se fait en solvant aqueux. Afin que le signal différentiel ne soit dû uniquement à la biomasse étudiée, le creuset de référence est alors rempli d'eau, d'une masse égale à celle dans le creuset échantillon.

Les études DSC ont été réalisées en appliquant un cycle de température dit isotherme, présenté au chapitre 2. Après une rapide phase de chauffe (40 °C/min), les creusets sont maintenus à la température de 260 °C.

Le tableau 4-1 présente les différentes expériences faites en DSC. La première expérience est effectuée avec les deux creusets remplis de la même masse d'eau. Pour la seconde expérience, les mêmes quantités d'eau sont gardées dans les deux creusets, mais la biomasse est ajoutée dans le creuset échantillon. Deux biomasses ont été testées, la cellulose, et la Spirugrass.

Méthode	Creuset référence	Creuset échantillon
Isotherme		

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

Isotherme		
Légende	 Eau	 Biomasse

Tableau 4-1 : Récapitulatif des expériences réalisées en DSC

I.2) Réacteur instrumenté de 300 mL

I.2.1) Protocole de mesure

Le protocole de mesure du réacteur instrumenté de 300 mL est schématisé en figure 4-1. Le réacteur instrumenté est relié à plusieurs centrales d'acquisition. Pour commencer, le système de chauffage (four ou collier) est relié à la centrale de régulation. La centrale de régulation envoie une puissance électrique au système de chauffage afin d'assurer la température de consigne au sein du réacteur. Cette centrale de régulation récupère les signaux de température de régulation T_{reg} , de pression, de vitesse de rotation de l'axe d'agitation et du couple de cet axe. Tous ces signaux sont recopiés de manière afin d'en faire l'acquisition sur un Agilent 34970A. En plus de ces signaux, les signaux de température des thermocouples du peigne (à l'intérieur du réacteur) sont acquis sur l'Agilent.

Pour l'étude de la consommation énergétique de la liquéfaction, des pinces ampérométriques ont été utilisées pour mesurer l'ampérage envoyé au système de chauffage. Ces pinces sont reliées à un PicoLog CM3 afin de permettre une période d'acquisition de 1 s. En plus de l'ampérage, la tension a été mesurée à l'aide d'un voltmètre.

Afin de parfaire l'étude énergétique lors d'expériences de liquéfaction hydrothermale, deux configurations ont été testées. La première est celle du réacteur non isolé thermiquement et la seconde du réacteur isolé thermiquement. Ces deux configurations sont expliquées dans les prochaines parties. Néanmoins, lors de la première configuration utilisant le four portable, des signaux de température et de flux thermiques ont été enregistrés par des Pico TC-08 et acquis toutes les secondes. Pour la seconde configuration, les signaux de température ont été enregistrés sur les même Pico TC-08.

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

Les signaux enregistrés par l'Agilent 34970A, le PicoLog CM3 et les Pico TC-08 sont acquis sur trois ordinateurs séparés. L'ordinateur relié à l'Agilent 34970A sert de référence pour les deux autres ordinateurs, afin que les débuts d'acquisitions soient recalés entre eux.

L'atmosphère inerte en N_2 est fournie par une entrée de gaz, et arrive directement dans le réacteur par bouteille.

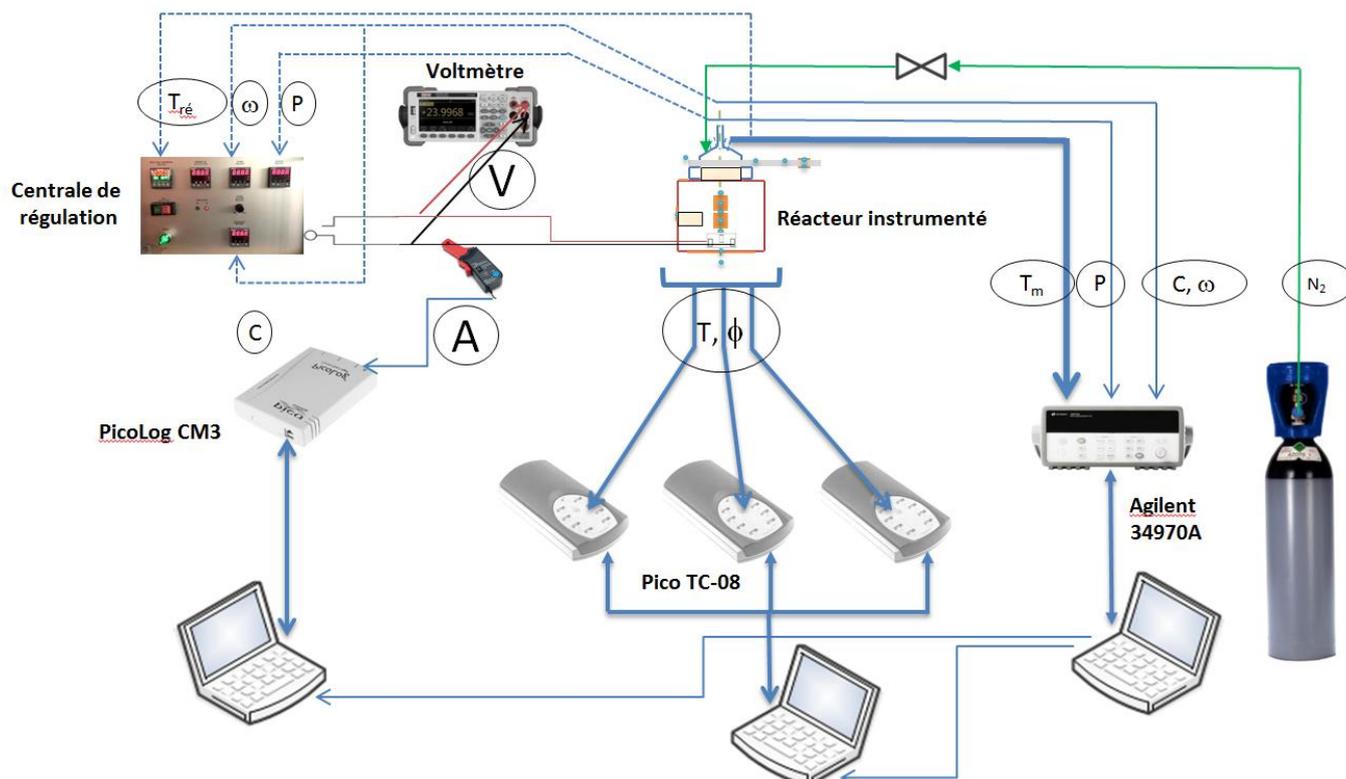


Figure 4-1 : Schéma de l'instrumentation du réacteur instrumenté

1.2.2) Réacteur non isolé thermiquement

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

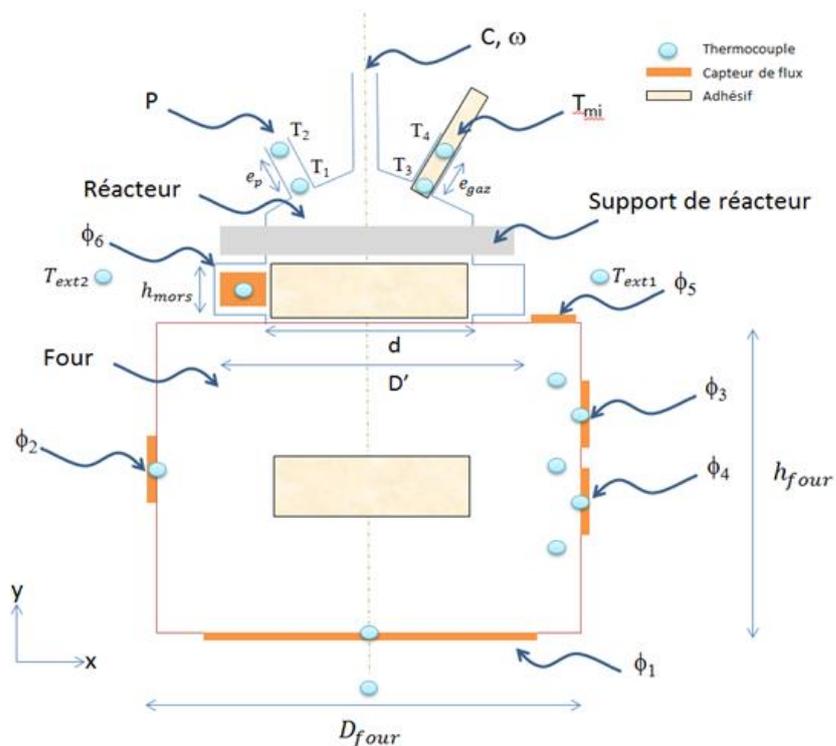
La première configuration citée ci-dessus met en œuvre le four et des capteurs de flux de chaleur (marque CAPTEC), afin d'estimer un bilan énergétique lors de cette expérience. La figure 4-2 présente le schéma de l'instrumentation du four. Tout autour du four et sur la partie haute du réacteur, des mesures de températures (thermocouples de type K) et de flux thermiques ont été faites. Les signaux mesurés avec les capteurs de flux permettent de calculer les pertes thermiques sur les frontières. Les thermocouples permettent de quantifier les écarts de températures entre les éléments du montage et d'estimer les pertes thermiques par conduction entre le réacteur et son support.

La figure 4-2 (a) présente la vue de face. Pour mesurer les flux thermiques à travers le système réacteur et four, 6 fluxmètres ont été disposés. Tout autour des parois du four, 5 flux, de ϕ_1 à ϕ_5 sont mesurés, ainsi qu'un 6^{ème} flux ϕ_6 sur le mors métallique de la partie haute du réacteur. Autour de chaque fluxmètre, des thermocouples sont placés. En plus de ces thermocouples, deux thermocouples sont placés dans l'air environnant à côté des fluxmètres 5 et 6. Enfin, des thermocouples sont placés sur les sorties de la tête du réacteur, au niveau de la sortie du capteur de pression numérique, et au niveau de la sortie du peigne de thermocouple. Les adhésifs présents sur la paroi du four, sur les mors métalliques du réacteur et sur la sortie du peigne de thermocouples servent à mieux estimer la température de surface, grâce à une caméra thermique.

La figure 4-2 (b) présente la vue de côté. En plus des fluxmètres et thermocouples cités, deux autres thermocouples et deux autres fluxmètres sont disposés sur la plaque de support du réacteur. Ils servent à estimer les pertes thermiques par conduction dans cette plaque. Les thermocouples positionnés dans l'air autour du réacteur permettent une estimation des pertes thermiques par convection naturelle dans les zones où les capteurs de flux de chaleur ne pouvaient pas être implantés.

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

(a)



(b)

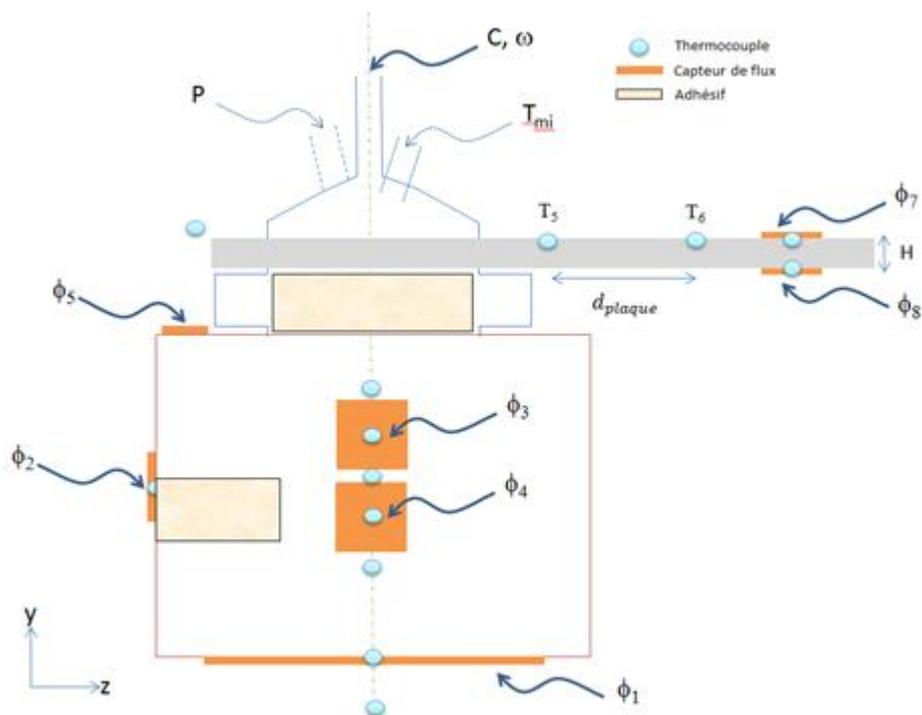


Figure 4-2 : Schéma de l'instrumentation du four et position des fluxmètres et thermocouples. Vue de face (a) et de côté (b)

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

1.2.3) Réacteur isolé thermiquement

La seconde configuration a été réalisée en utilisant le collier chauffant comme système de chauffage, garantissant un contact physique avec le réacteur, et un isolant thermique fibreux principalement constitué de silice et d'oxydes alcalino-terreux. La figure 4-3 présente le schéma de l'instrumentation. Le réacteur et le collier chauffant sont isolés thermiquement. De plus, la pièce de support du réacteur, originellement en métal (alliage d'aluminium), a été remplacée par une pièce en matériau isolant (composite verre/époxy). Cette nouvelle pièce a été instrumentée de 18 thermocouples, afin de pouvoir visualiser et estimer les pertes thermiques par conduction lors des bilans énergétiques. La figure 4-4 montre le schéma de cette pièce isolante instrumentée.

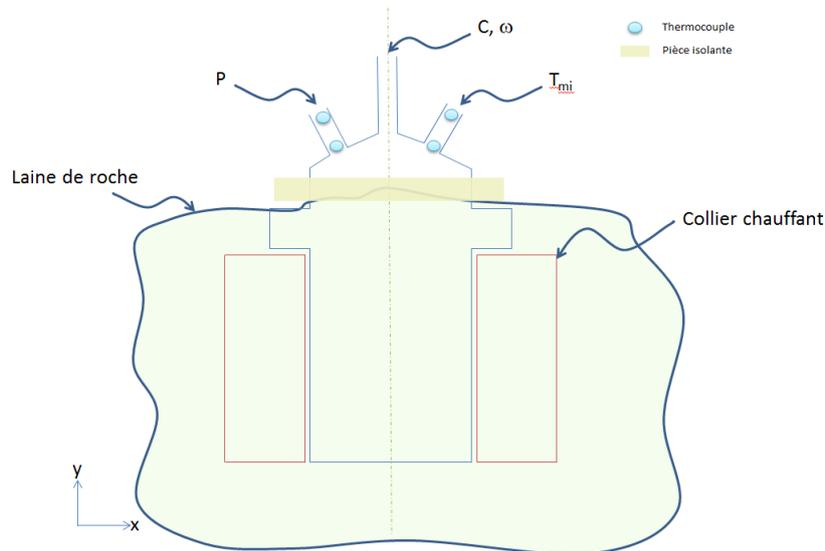


Figure 4-3 : Schéma de l'isolation du réacteur instrumenté

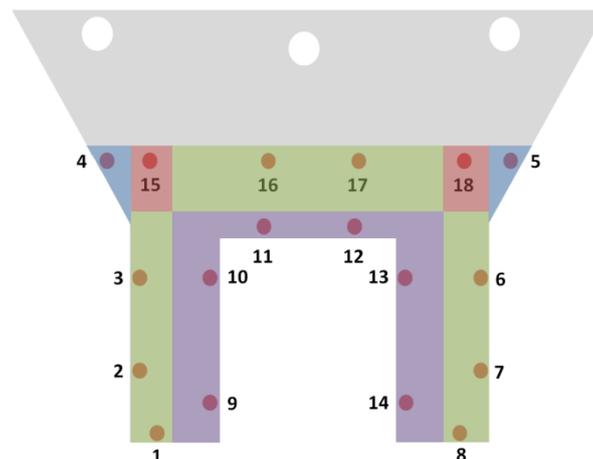


Figure 4-4 : Schéma de l'instrumentation de la pièce isolante

II) Résultats et discussions

II.1) Calorimétrie différentielle à balayage

II.1.1) Ligne de base et influence de l'eau sur le signal

La figure 4-5 montre le signal DSC enregistré lors de l'expérience DSC avec les deux creusets remplis avec de l'eau. Le creuset de référence contient 17,55 mg d'eau, alors que le creuset échantillon en contient 17,66 mg soit 0,6 % supplémentaire.

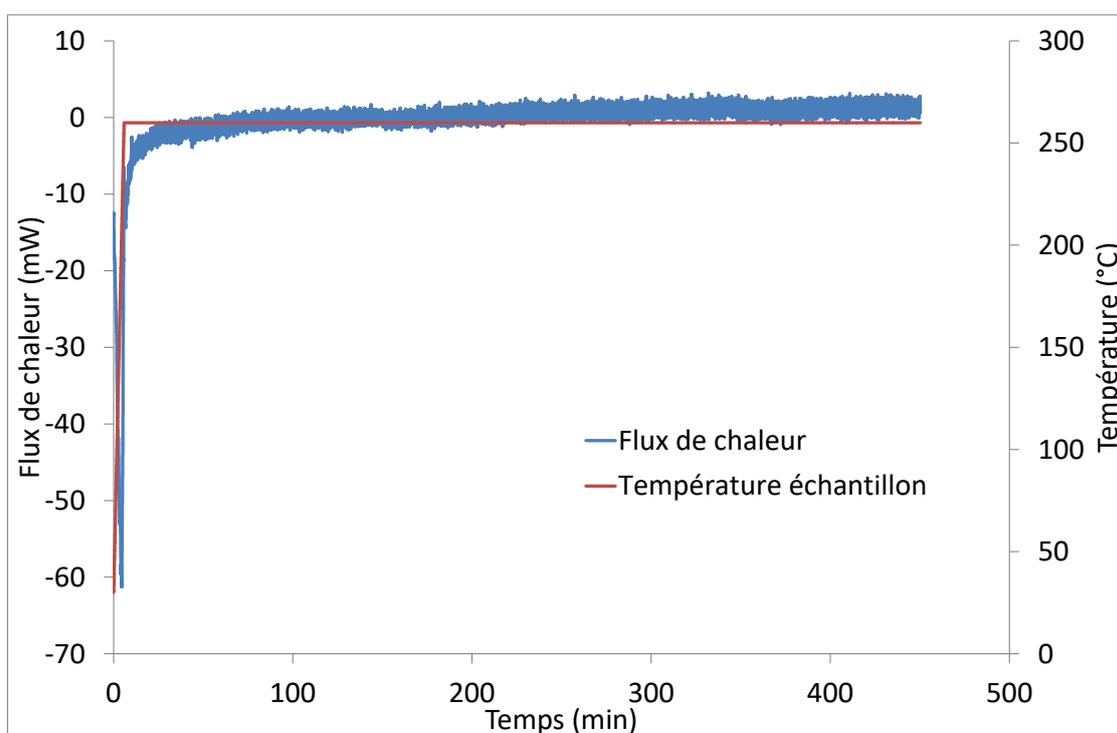


Figure 4-5: Signal DSC et température de la capsule échantillon lors de l'expérience DSC avec de l'eau en échantillon et en référence

Après une rapide phase de chauffe, le signal DSC doit se stabiliser lors de l'arrivée à l'isotherme de 260 °C. Entre 10 et 50 minutes, le signal DSC augmente très légèrement, et peut s'expliquer par l'inertie thermique des capsules et de l'eau à l'intérieur. Après 50min, et pendant toute la durée de l'expérience, deux phénomènes sont à observer. Le premier est la dérive légère du signal. En théorie, si les deux capsules sont similaires, la ligne de base doit être horizontale, signe qu'il n'y a aucune différence entre les deux creusets lors de la régulation en température. Cette dérive est assez significative. A 100min, la valeur moyenne du signal DSC est de -0,241 mW, alors qu'à 400 min, elle est de +1.315 mW. Cette dérive du

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

signal est expérimentalement impossible à éviter, et n'est pas reproductible sur deux expériences similaires [5].

Le second phénomène est la variation du signal DSC sur un temps court. Il semble « osciller » pendant toute la durée de l'isotherme, ce qui donne cette forme de bande au signal de la figure 4-5. En considérant un intervalle de temps assez court (5min), il est possible d'observer ces variations du signal DSC. La figure 4-6 montre ces variations entre 200 et 205 minutes. En plus des variations du signal DSC, les variations de la température mesurée sont représentées.

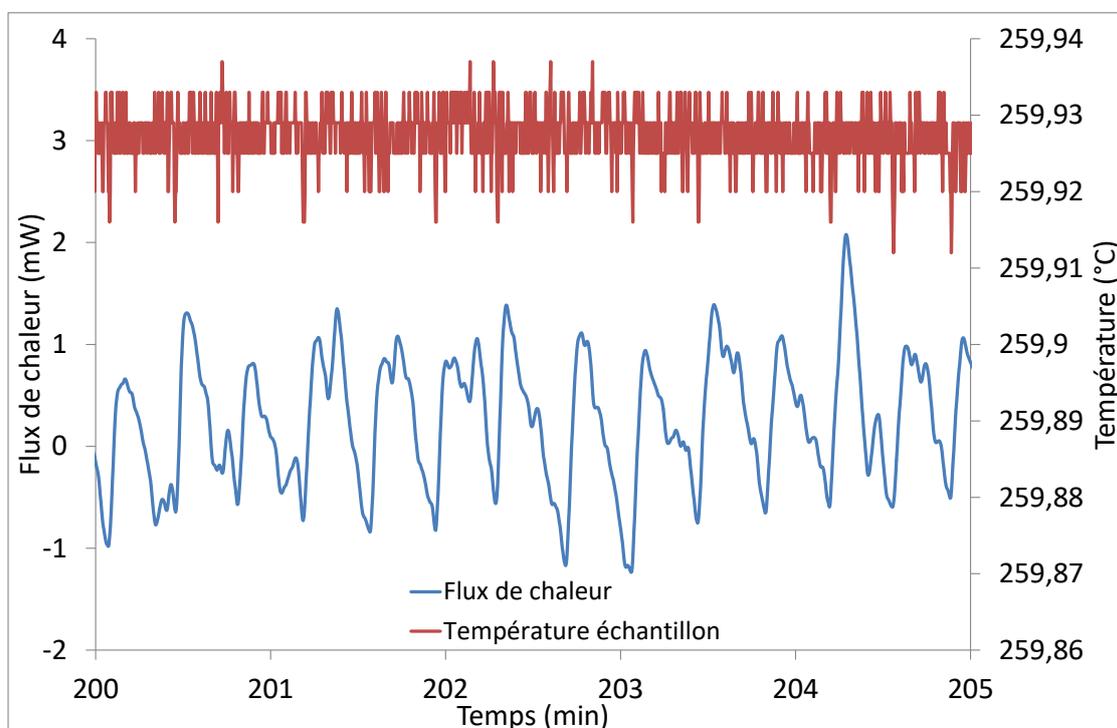


Figure 4-6 : Signal DSC et température lors de l'expérience DSC avec de l'eau en échantillon et en référence. Zoom sur 5 minutes

Sur une durée de 5 minutes, le signal DSC oscille beaucoup (figure 4-6). Le signal varie entre -1 et 1 mW. L'origine de ces oscillations peut s'expliquer par l'eau présente dans les capsules. A 260 °C et dans les creusets étanches, l'eau est sous pression, un équilibre thermodynamique se forme entre la phase liquide et gazeuse. La pression de vapeur saturante à 260 °C est d'environ 47 bars. Or, la température ne reste pas parfaitement égale à 260 °C sur toute la durée de l'expérience. La figure 4-6 présente les variations de

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

température du creuset échantillon. Comme la température varie, la pression de vapeur saturante varie aussi. Ainsi, lors de la régulation en température, il est possible que des évènements thermodynamiques se répètent. La figure 4-7 illustre une boucle d'évènements ayant lieu dans le creuset sous pression. La figure 4-7 représente la courbe de pression de vapeur saturante de l'eau pour des températures très proches de la température de régulation. Lors de la régulation en température, la température peut légèrement diminuer (passage de l'étape 1 à 2). Or si la température diminue, alors la pression est supérieure à la pression de vapeur saturante (cercle de l'étape 2). Pour que la pression retourne à la valeur de pression de vapeur saturante, l'eau vapeur doit donc se liquéfier, entraînant ainsi une baisse de la pression dans la phase gazeuse. Puis lors de la régulation, la température augmente légèrement (passage de l'étape 3 à 4). Ainsi, la pression est inférieure à la pression de vapeur saturante, et de l'eau liquide doit se vaporiser pour faire augmenter la pression dans la phase gazeuse.

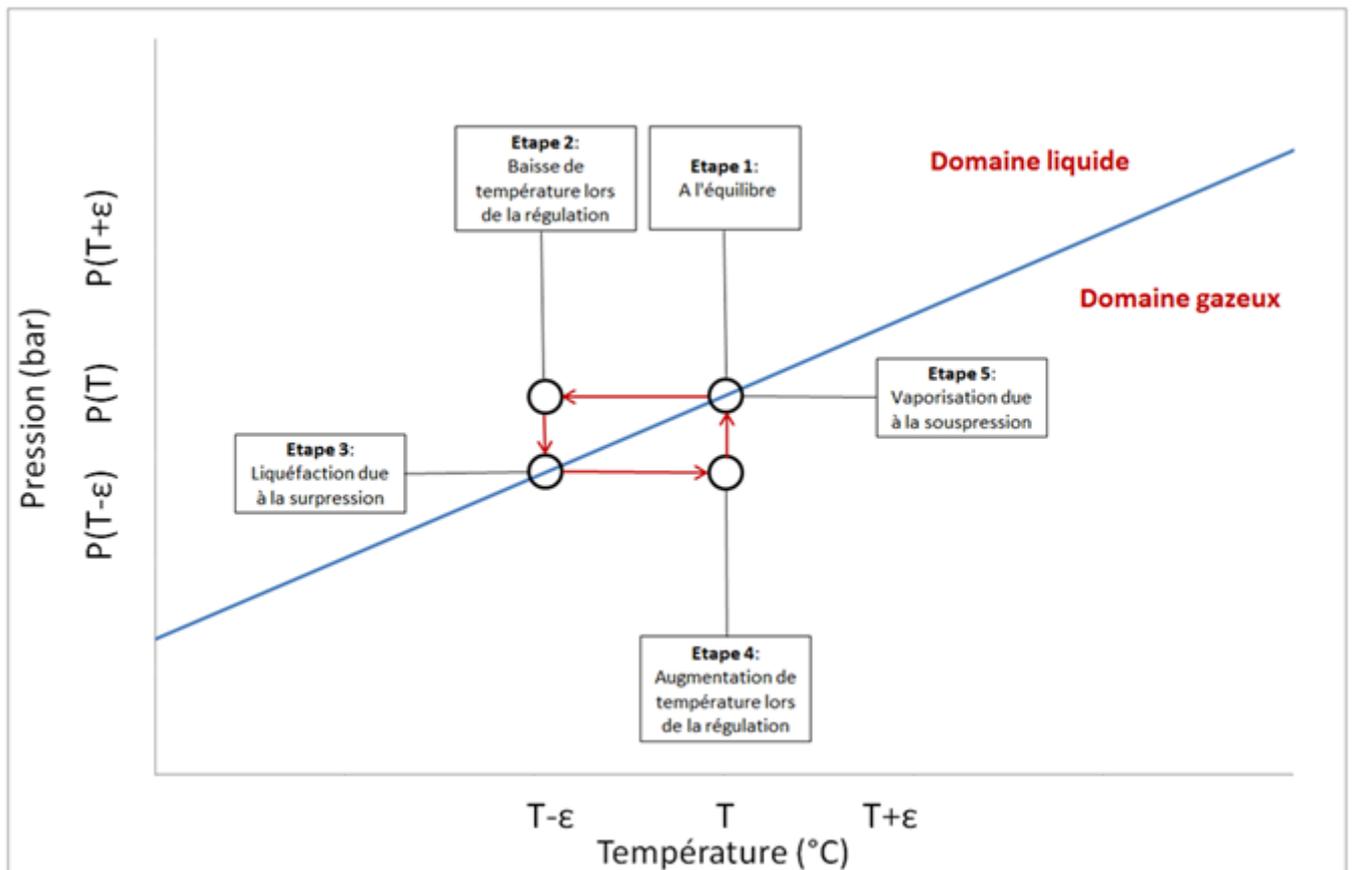


Figure 4-7 : Boucle d'évènements thermodynamiques lors de la régulation en température des creusets DSC

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

Or, la répétition de liquéfaction et de vaporisation au sein du creuset impacte la demande énergétique. A l'aide des équations de Van der Waals, il est possible d'estimer la quantité d'eau vaporisée à 260 °C, mais aussi d'estimer les variations de quantité d'eau vaporisée en fonction des variations de température. Ces variations de quantité d'eau vaporisée servent ensuite à calculer l'énergie théorique nécessaire pour assurer la boucle de liquéfaction/vaporisation qui a lieu lors de la régulation de température autour de 260 °C. Ainsi, sur la figure 4-6, il est possible de tracer une courbe théorique de signal DSC en fonction de la température de régulation de l'échantillon. Cette courbe est présentée en figure 4-8. L'amplitude du signal DSC théorique est assez similaire à celle obtenue expérimentalement. Le signal DSC théorique oscille bien plus rapidement que le flux expérimental, mais cela s'explique par le fait que le signal théorique dépend de la mesure de température. Cette mesure de température se fait sur la face extérieure du creuset DSC, et varie rapidement. La température de l'eau liquide à l'intérieur du creuset peut ne pas varier aussi rapidement, mais l'amplitude du signal DSC expérimental, est expliqué par le flux de chaleur théorique.

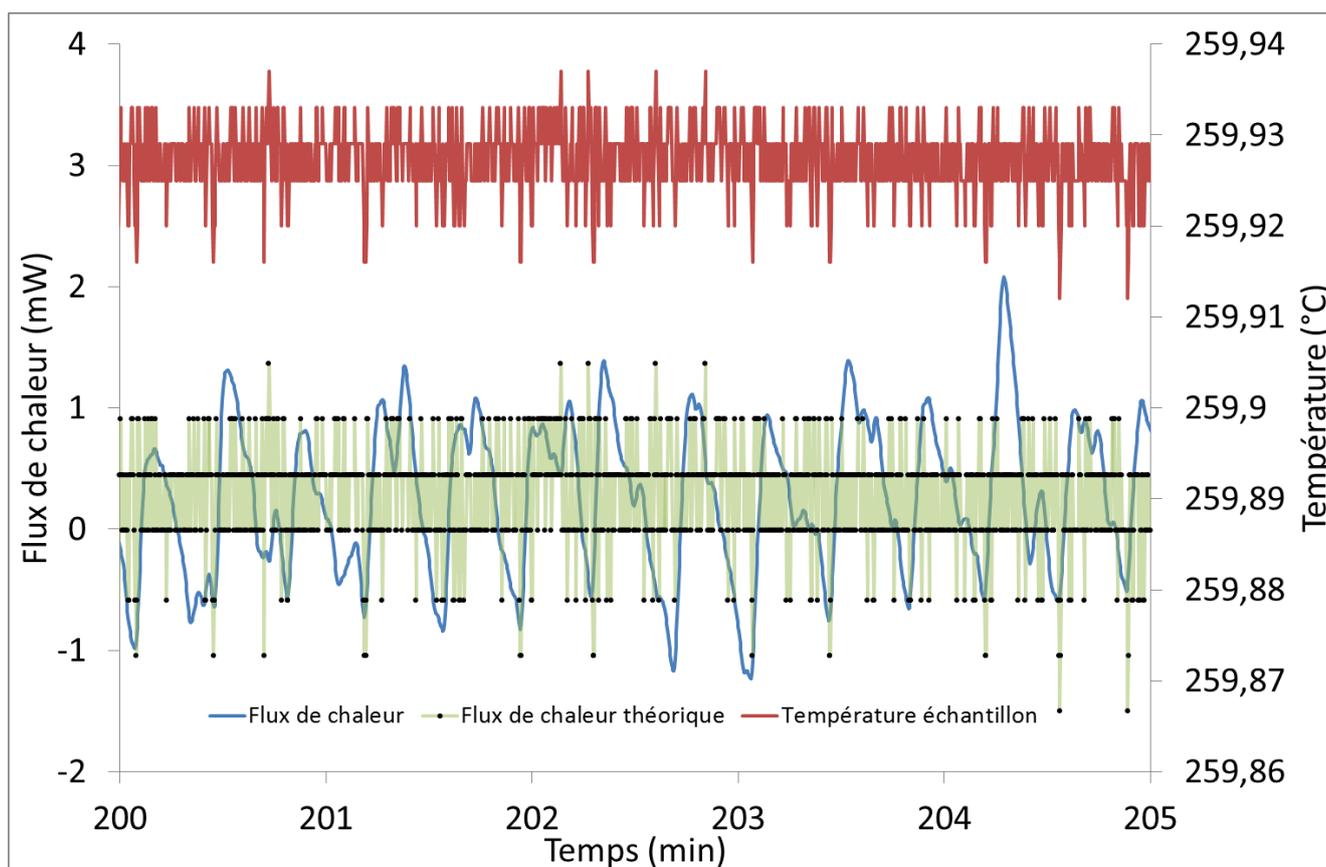


Figure 4-8 : Signal DSC expérimental et théorique lors de l'expérience DSC avec de l'eau en échantillon et en référence

En prenant la valeur moyenne du signal DSC sur les 20 dernières minutes d'expérience, et en intégrant ce signal sur la partie isotherme, il est possible de calculer une énergie due à la fois à la dérive du signal, mais aussi aux variations. Pour l'expérience de la figure 4-5, l'intégration du signal sur la partie isotherme donne une énergie de -4,55 kJ.

II.1.2) Evaluation de l'enthalpie de réaction pour un échantillon de cellulose

Dans le but de pouvoir déterminer une enthalpie de réaction de liquéfaction hydrothermale, des tests préliminaires ont été effectués sur de la cellulose. La cellulose est une biomasse qui a déjà été étudiée en DSC, selon divers protocoles, dont celui de mettre de l'eau dans la capsule de référence. La cellulose est de plus constituée uniquement de carbohydrates, ce qui en fait une biomasse moins complexe que la biomasse microalgale. La figure 4-9 montre le signal DSC enregistré lors de l'expérience avec de la cellulose et de l'eau dans le creuset échantillon, et de l'eau dans le creuset référence. Après la rapide phase de chauffe, le signal DSC continue de diminuer, jusqu'à arriver à un pic de -120 mW à 12 min.

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

Ensuite, le signal augmente, pour se stabiliser à environ -110 mW. Le signal est stable après 100 min.

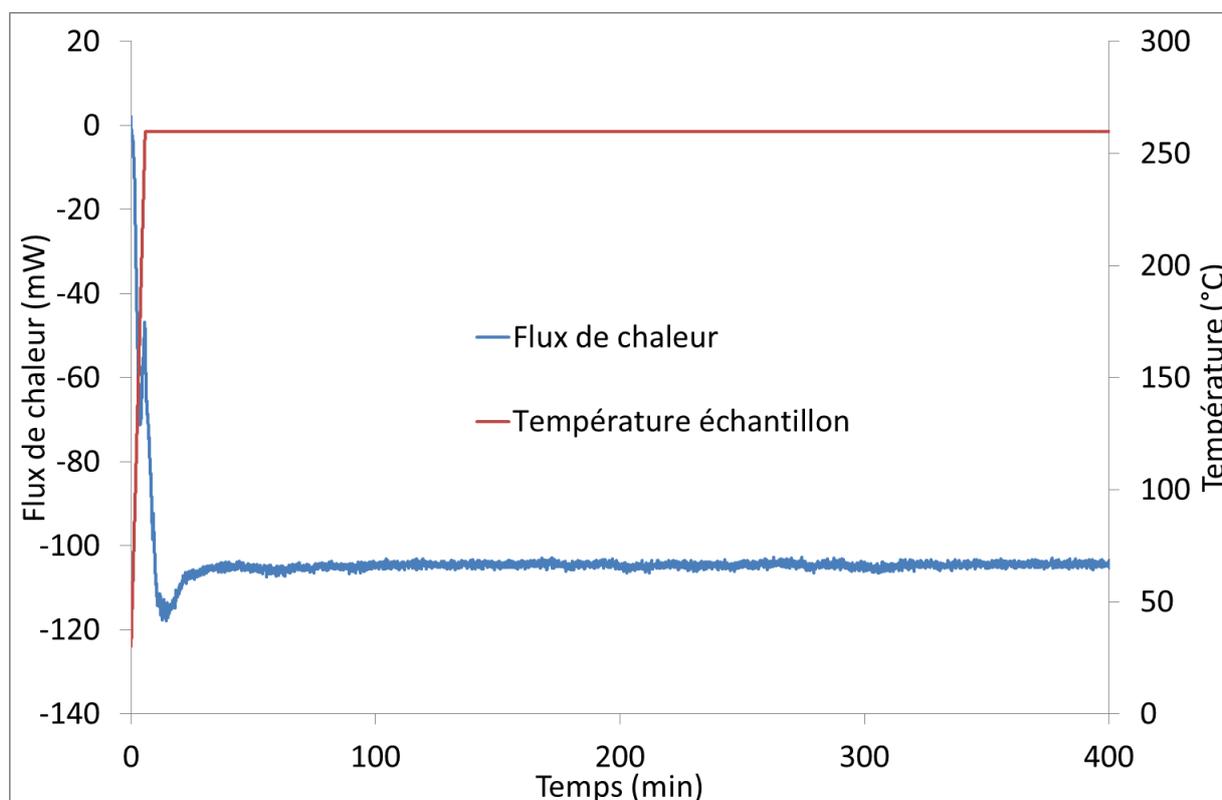


Figure 4-9 : Signal DSC et température de la capsule échantillon lors de l'expérience DSC avec de la cellulose en échantillon.

Après 100 minutes, le signal DSC présente toujours des variations importantes, et montre donc une bande d'amplitude environ 1,5 mW. La figure 4-10 permet de mieux voir ces variations, en se focalisant sur les 20 dernières minutes de réaction. Sur ces 20 dernières minutes ont été calculés la moyenne du signal DSC, ainsi que les centiles à 5 et 95%. Ces valeurs de signal DSC seront utilisées afin d'illustrer les problèmes de détermination d'enthalpie de réaction. En effet, en prenant les valeurs de signal DSC moyen du centile 5% et 95%, il est possible de calculer l'enthalpie de réaction en intégrant le signal DSC sur la durée de l'expérience. Le tableau 4-2 présente ces valeurs d'enthalpie calculées selon plusieurs lignes de base du signal.

Valeur du flux de chaleur (mW)	Enthalpie de réaction calculée (kJ/g)
Valeur moyenne (0 mW)	-2,90
Valeur centile 5% (-0,85 mW)	1,09

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

Valeur centile 95% (0,63 mW)	-6,97
------------------------------	-------

Tableau 4-2 : Valeurs calculées d'enthalpie de réaction selon plusieurs valeurs du signal DSC prises comme base

Du fait de l'intégration sur un temps très long, la valeur calculée d'enthalpie de réaction est très influencée par le choix de la ligne de base d'intégration (c'est-à-dire du signal DSC choisi pour intégrer le signal).

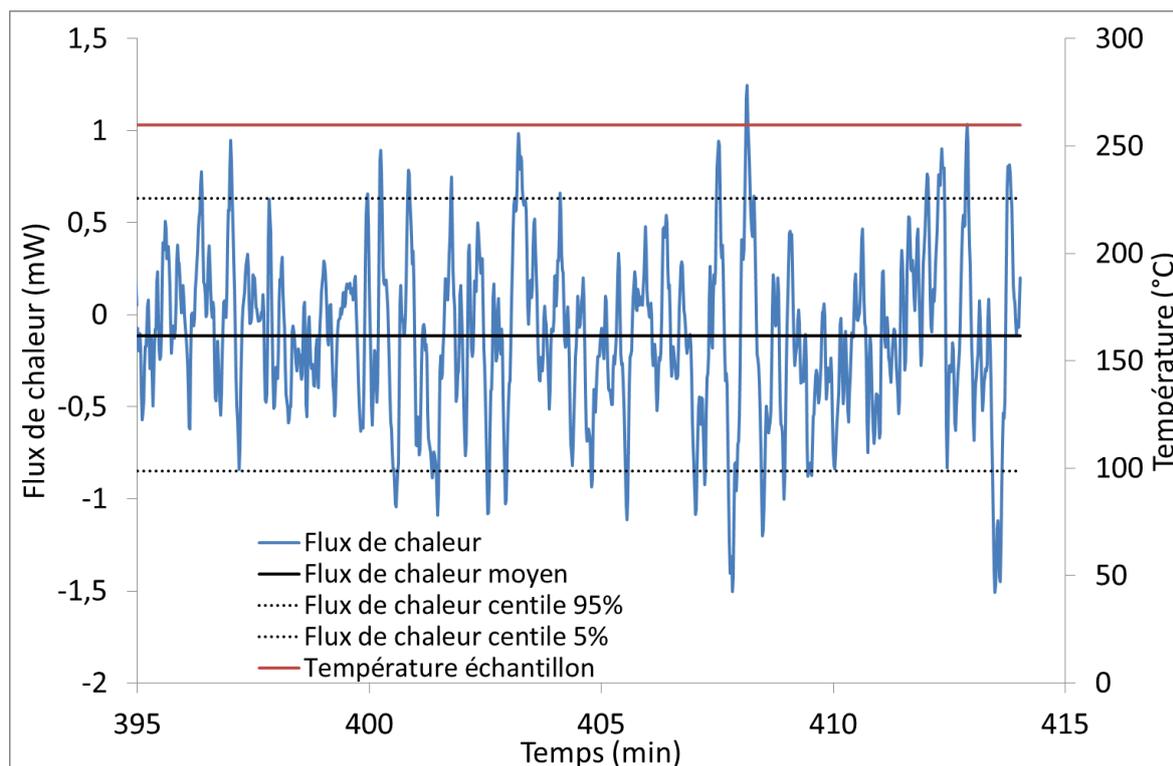


Figure 4-10 : Signal DSC et température lors de l'expérience DSC avec de la cellulose en échantillon. Zoom sur les 20 dernières minutes

II.1.3) Reproductibilité des mesures pour les résidus de spiruline

Après les tests préliminaires sur la cellulose, la Spirugrass a été utilisée pour des expériences de liquéfaction hydrothermale en creuset DSC. Pour ces expériences, 6 tests valables ont été retenus pour étudier les signaux DSC enregistrés. Le tableau 4-3 donne les masses de biomasse et d'eau pour chaque test.

Numéro de test	Masse de Spirugrass	Masse d'eau dans la capsule échantillon	Ecart de masse d'eau entre l'échantillon et la référence
----------------	---------------------	---	--

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

	(mg)	(mg)	(mg)
1	4,42	17,87	0,32
2	4,49	17,62	0,07
4	4,41	17,89	0,34
7	4,48	17,68	0,13
8	4,48	17,7	0,15
9	4,48	17,84	0,29

Tableau 4-3 : Récapitulatif des masses dans les capsules pour les expériences de liquéfaction hydrothermale de micro-algues

La figure 4-11 présente les résultats des expériences DSC des 6 tests cités. Pour ces 6 tests, le signal DSC enregistré n'est pas du tout reproductible. Comme pour les expériences avec de l'eau seule et la cellulose, le signal DSC varie beaucoup lors des expériences. De plus, les valeurs du signal lors de l'isotherme sont très différentes. Le test 4 semble se stabiliser pour des valeurs de -25 mW, alors que le test 9 se stabilise pour des valeurs de -45 mW. En plus, le temps de stabilisation des différents tests est différent. Les valeurs du signal, les variations et la forme des courbes sont différentes pour la totalité des tests, ce qui indique que la liquéfaction hydrothermale de micro-algue en capsule DSC n'est pas répétable dans le cadre de cette étude.

Cela peut être expliqué par la composition de la micro-algue. Contrairement à la cellulose, la micro-algue contient des lipides et des protéines. Cette mixité de composition peut amener à des problèmes d'échantillonnage lors des tests DSC, surtout pour des masses d'échantillon très faibles (4,5 mg environ). Une différence de composition entre deux tests, peut complètement changer les chemins réactionnels possibles lors du traitement isotherme à 260°C. Ainsi, les produits formés, la pression dans la capsule, et les demandes énergétiques des réactions chimiques peuvent énormément varier d'un test à l'autre. Le signal DSC enregistré est alors difficilement reproductible.

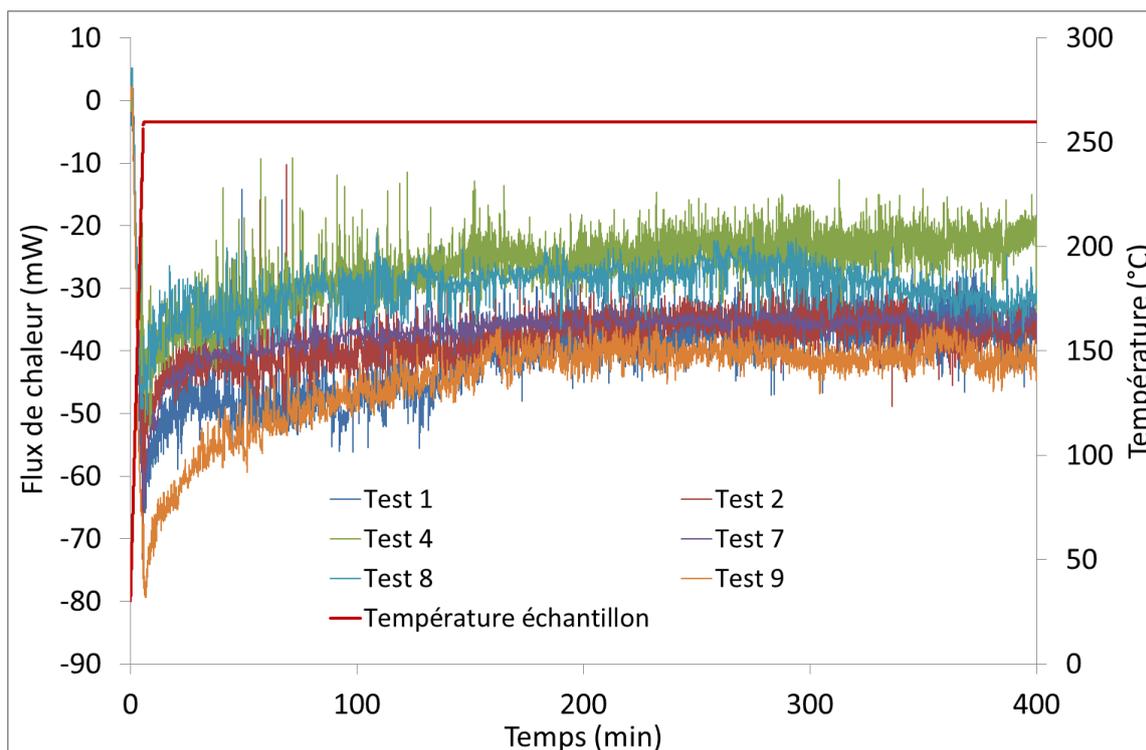


Figure 4-11 : Flux de chaleur et température de la capsule échantillon lors de l'expérience DSC avec la Spirugrass

En conclusion, la campagne de détermination de l'enthalpie de réaction de liquéfaction hydrothermale de Spirugrass par DSC n'a pas été concluante. En effet, l'eau sous pression est en équilibre thermodynamique instable. Les très faibles variations de température au sein de la capsule suffisent à impacter fortement le signal DSC enregistré. De plus, la détermination d'une enthalpie de réaction demande des expériences longues, afin de s'assurer que la réaction soit complète. Pour des grands temps de réaction, la dérive de la ligne de base est inévitable et donc significative. Cette dérive, couplée aux variations du signal dues à l'eau seule, impacte grandement l'intégration de ce signal sur le temps de la réaction. Ainsi, de très grandes variations de chaleur de réaction sont à observer, selon la ligne de base choisie pour l'intégration.

II.2) Réacteur non isolé

II.2.1) Analyse de l'évolution des signaux mesurés

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

La figure 4-12 (a) présente les évolutions de température et l'énergie consommée cumulée des expériences réalisées avec le four non isolé présenté plus haut. Le cycle de température est composé d'un chauffage de 25 à 260 °C, puis d'une isotherme. Sur cette figure, la température de la phase aqueuse est représentée par les courbes rouges (T-R), la température de la phase gazeuse par les courbes noires (T-8) et l'énergie consommée est représentée par les courbes bleues. Deux expériences sont comparées ici, la première étant réalisée avec de l'eau uniquement, et la seconde avec de l'eau et de la biomasse.

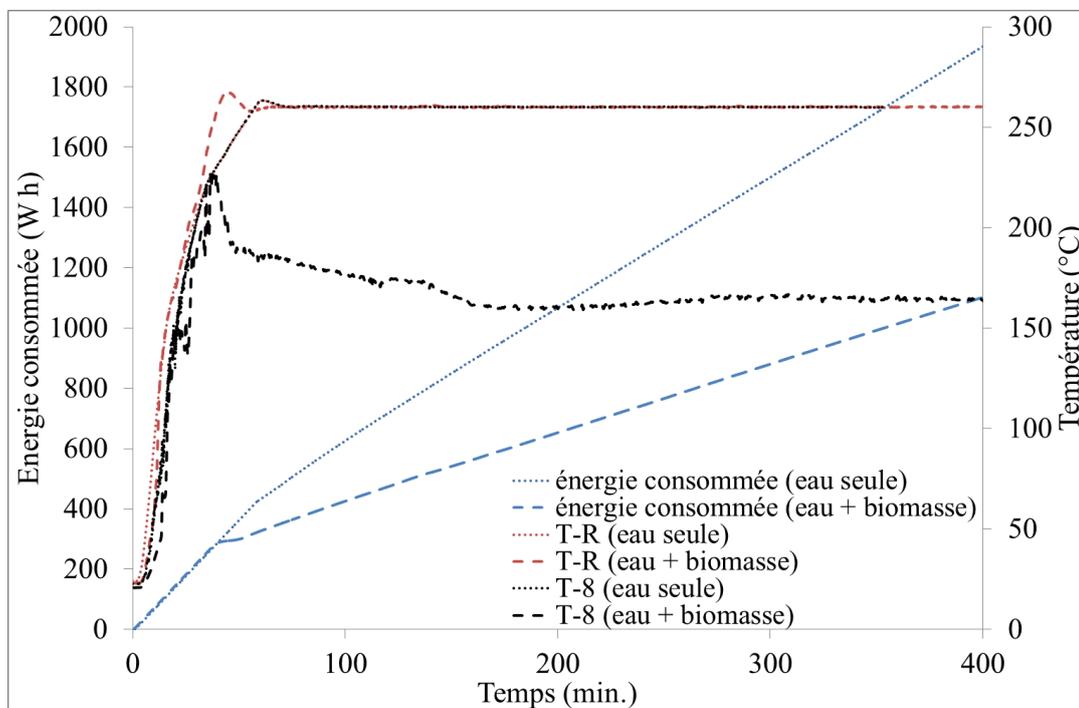
Pour les deux expériences, la courbe d'énergie cumulée subit un changement de pente au moment où la température de la phase aqueuse atteint 260 °C marquant le début de la régulation en température. Pour l'eau seule, ce changement de pente est observé à 56 minutes, contre 40 minutes pour l'expérience avec l'eau et la biomasse. Lors de l'étape de régulation en température, l'énergie consommée continue d'augmenter. En effet, il est nécessaire d'apporter de l'énergie au système pour maintenir en température et pour compenser les pertes thermiques. La valeur de la pente des énergies consommées lors de la régulation renseigne sur la valeur de ces pertes thermiques. Entre 75 et 350 minutes, les pentes pour l'expérience avec de l'eau et avec de l'eau et de la biomasse, sont respectivement de 262 W et 135 W.

La température de la phase gazeuse (T-8) a une évolution différente entre les deux expériences. Pour l'expérience avec de l'eau seule, la température de la phase gazeuse est légèrement en retard par rapport à celle de la phase aqueuse lors de la chauffe. Cependant, au-delà de 200 °C, les températures des phases gazeuse et aqueuse deviennent identiques. Pour l'expérience avec de la biomasse, la température de la phase gazeuse reste toujours inférieure à celle de la phase liquide. Elle diminue même fortement vers 220 °C, puis au cours de l'isotherme. Après 200 minutes, la température de la phase gazeuse se stabilise vers 165 °C. Les signaux de pression de ces deux expériences sont représentés en figure 4-12 (b). Pour l'expérience avec de l'eau seule, la pression suit la pression de vapeur saturante. En présence de biomasse, la pression augmente au cours de l'isotherme. Après 350 minutes, la pression se stabilise à environ 76 bars. La mesure de la pression permet une meilleure estimation de la capacité calorifique de l'eau, de la chaleur latente de vaporisation et de la

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

température de vaporisation grâce à sa prise en compte dans les corrélations (voir annexe 1 du chapitre 4).

(a)



(b)

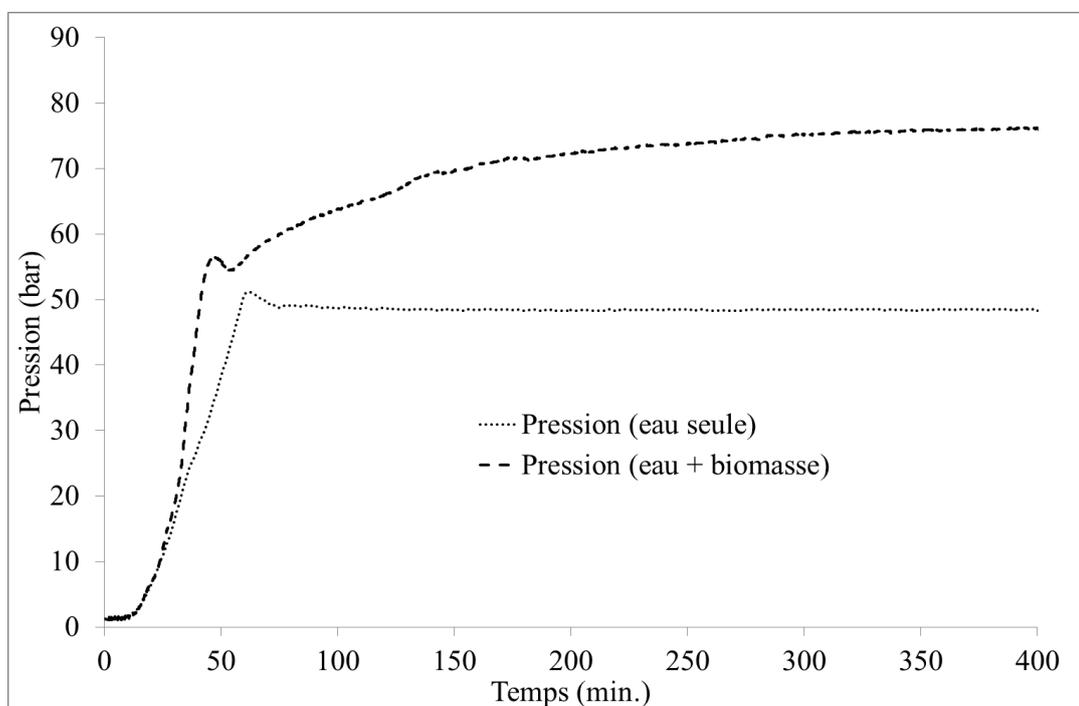
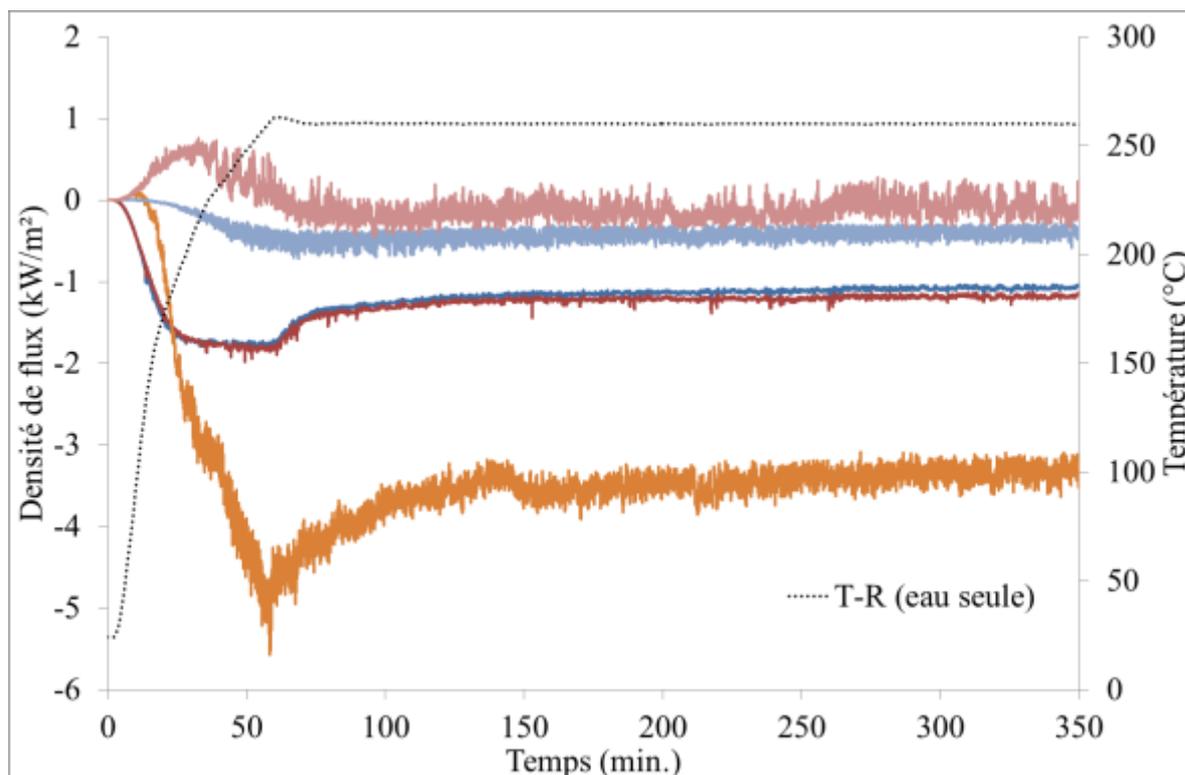


Figure 4-12 : Signaux obtenus sur le réacteur non-isolé : Températures à l'intérieur du réacteur et énergie électrique consommée (a) ; Pression à l'intérieur du réacteur (b)

(a)



(b)

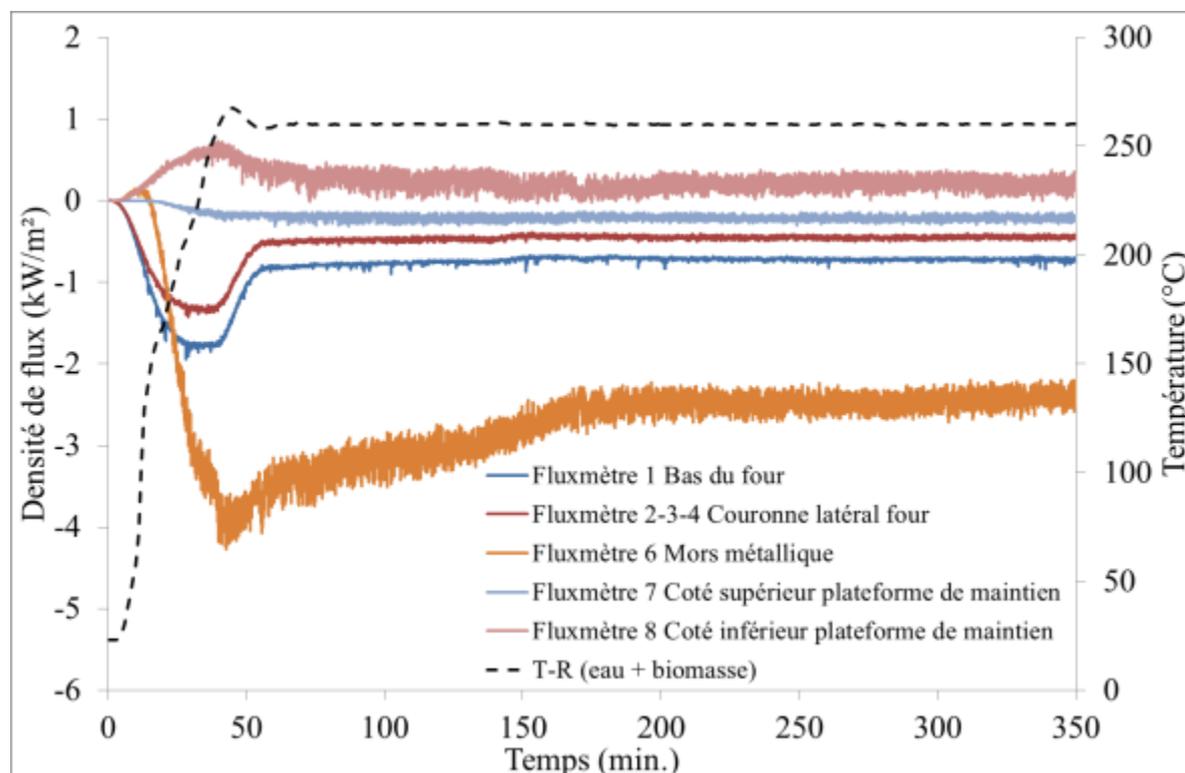
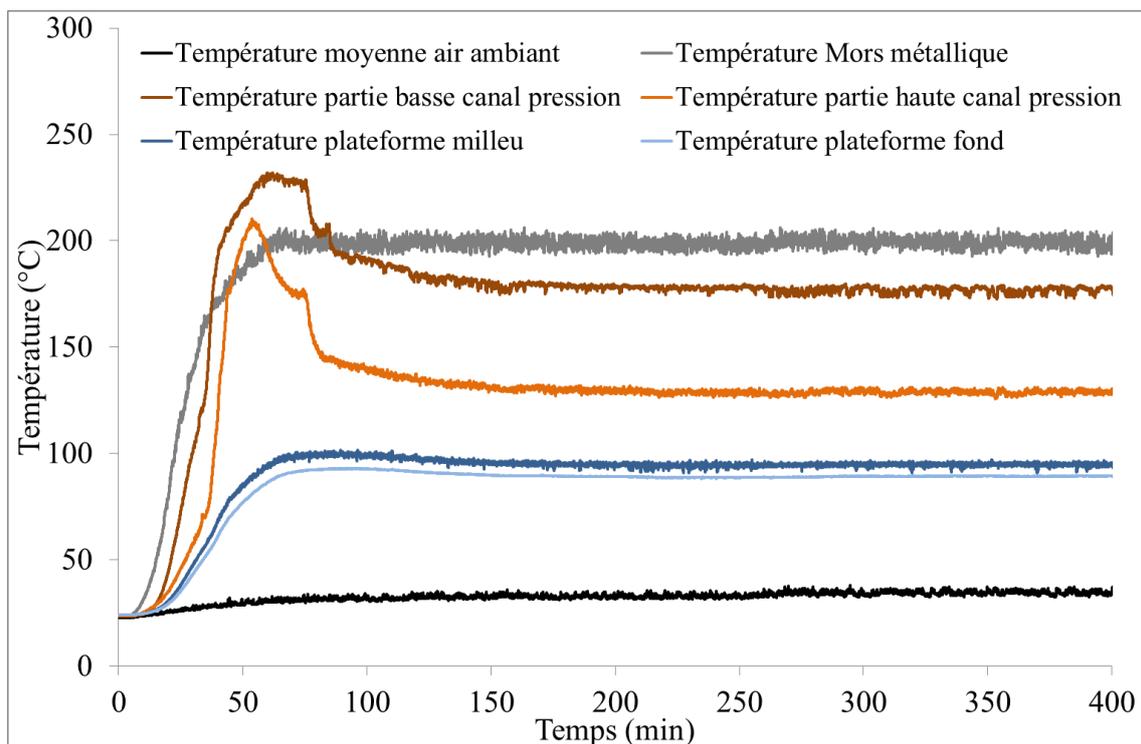


Figure 4-13: Densités de flux mesurées sur le réacteur non isolé. Expérience avec de l'eau seule (a) et avec de la Spirugrass (b)

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

(a)



(b)

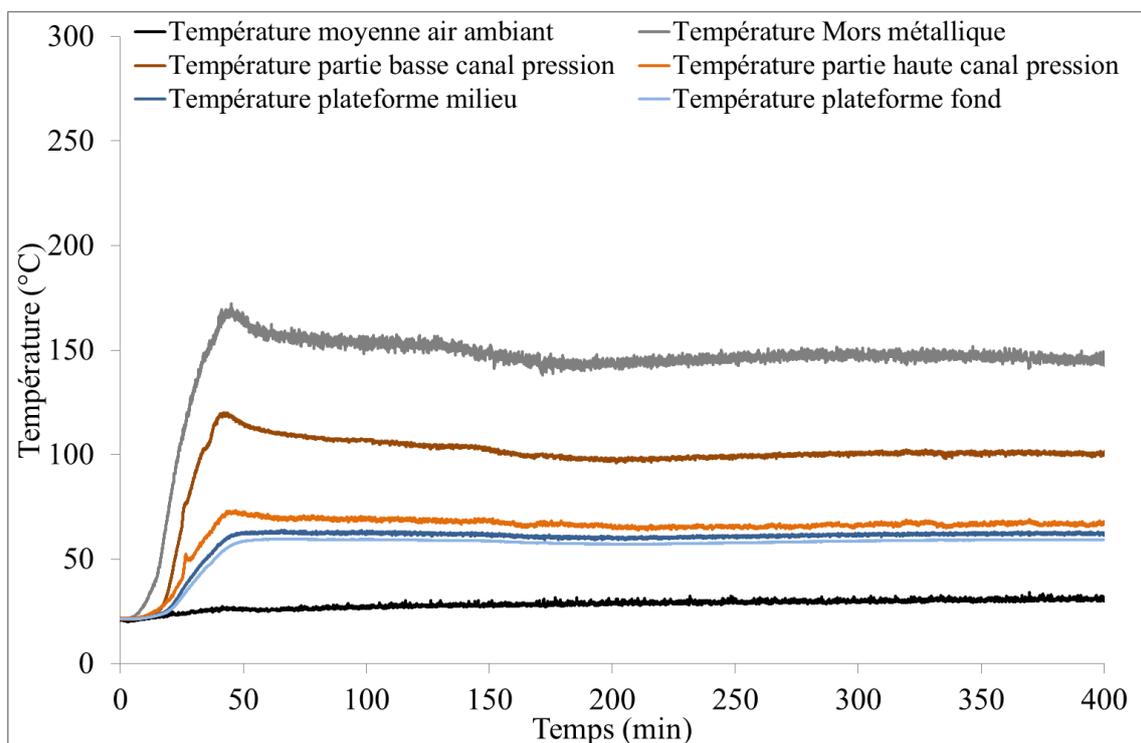


Figure 4-14 : Relevé des températures prises à différents points autour du réacteur. Expérience avec de l'eau seule (a) et avec de la Spirugrass (b)

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

II.2.2) Bilan thermique et limites de l'analyse énergétique

L'analyse énergétique du procédé lors des expériences avec de l'eau seule, et en présence de biomasse a été réalisée afin d'estimer une chaleur de réaction de la liquéfaction hydrothermale. Cette analyse se base sur les différents flux de chaleur enregistrés en plusieurs points du montage expérimental (figure 4-2). En plus de ces flux de chaleur, des thermocouples ont permis d'acquérir la température en différents points de l'espace autour de la cuve. La figure 4-13 montre les relevés de densité de flux de chaleur enregistrés par les différents fluxmètres (figure 4-2). De plus la figure 4-14 propose les relevés de température en différents endroits du montage expérimental. Ces deux figures montrent les différences entre l'expérience avec de l'eau seule, et l'expérience avec de la biomasse. La valeur négative des densités de flux pour les deux expériences indique que le flux de chaleur est sortant, ce qui traduit des pertes thermiques du procédé vers l'extérieur. Seul le fluxmètre 8 est légèrement positif au début des expériences, pour se stabiliser vers une valeur nulle ensuite. Cette valeur positive traduit d'un flux de chaleur entrant. Ceci est explicable par la position du fluxmètre qui est placé sur le côté inférieur de la plateforme. Ainsi, il est directement en face du four et des mors métalliques en train de chauffer. La convection de la chaleur dans cet espace réduit est à l'origine de la valeur positive de la densité de flux pour ce capteur. En comparaison, les densités de flux sont plus faibles (en valeur absolue) lors de l'expérience avec de la biomasse que celle avec de l'eau seule. Les pertes thermiques sont donc très différentes entre les deux expériences, notamment au cours de l'isotherme, bien que la température de la phase aqueuse à l'intérieur du réacteur soit la même (figure 4-12 (a)). Cette différence de densité de flux, est associée à des différences de températures à différents points du canal métallique de mesure de pression, et de la plateforme de maintien (figure 4-14). Ces températures permettent le calcul théorique de flux de chaleur dans ces parties métalliques complétant ainsi les mesures faites à l'aide des fluxmètres.

Un calcul détaillé du bilan thermique sera présenté dans la prochaine partie. Des détails supplémentaires sont donnés dans l'annexe 2 du chapitre 4. Cependant, les grandes différences de densité de flux, et de températures (figure 4-13 et figure 4-14) entre les deux expériences, montrent qu'il n'est pas envisageable d'estimer une chaleur de réaction par

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

simple soustraction de l'énergie consommée entre les deux expériences. En effet, le calcul de chaleur de réaction par soustraction des deux expériences repose sur l'hypothèse que les pertes thermiques soient identiques.

En plus des mesures de températures, une mesure par caméra thermique a été réalisée sur l'expérience avec de l'eau seule. Cette image a été prise lors de l'isotherme à 260 °C à 150 minutes. L'image thermique montre que le haut du réacteur (mors métallique) est homogène en température sur la totalité des mors. La température mesurée est de 215 °C contre 205 °C sur la figure 4-14 (a). Si la température des mors est homogène, elle est en revanche bien inférieure à la température à l'intérieur du four, à savoir 260 °C. Ceci est dû au système de chauffage par le four, qui ne chauffe que la partie basse du réacteur.

Afin d'établir le bilan thermique des expériences de liquéfaction hydrothermale, l'équation 4-1 a été utilisée :

$$\int_{t_1}^{t_2} P_{elec}(t) dt - \int_{T_1}^{T_2} \sum_i m_i C p_i(T, P) dT - \int_{t_1}^{t_2} \sum_j S_j \varphi_j(t) dt - \int_{t_1}^{t_2} \sum_k S_k \varphi_k(t) dt - \int_{t_1}^{t_2} \sum_u S_u \varphi_u(t) dt = \Delta H_{réaction}$$

Équation 4-1 : Equation du bilan thermique du réacteur instrumenté

Cette équation est vérifiée à chaque instant t, et vise à calculer la chaleur de réaction $\Delta H_{réaction}$. Pour ce faire, il faut connaître plusieurs grandeurs, comme :

- La puissance électrique consommée P_{elec}
- La quantité d'énergie sensible $\sum_i m_i * C p_i \left(\frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{2}, P \right) * (t^{n+1} - t^n)$
- La quantité d'énergie transmise à l'air $\sum_j S_j * \varphi_j(t^{n+1})$
- La quantité d'énergie transmise par conduction de la chaleur $\sum_k S_k * \varphi_k(t^{n+1})$
- La quantité d'énergie transmise par convection estimée $\sum_u S_u * \varphi_u(t^{n+1})$

Ce bilan thermique a été effectué pour les deux expériences (eau seule et en présence de biomasse.). Les détails des différents calculs sont donnés dans l'annexe 1 du chapitre 4. Au cours de la conversion hydrothermale, la pression se stabilise après 300 minutes. Ce temps a

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

donc été considéré comme marquant la fin de la réaction pour les calculs de consommation énergétique et de flux de chaleur.

Le tableau 4-2 présente les différents termes du bilan énergétique pour les deux expériences. La dernière ligne du tableau correspond à la différence entre l'énergie fournie par le système de chauffage (énergie consommée) et la somme des énergies stockées et échangées avec l'extérieur (pertes). En théorie, cette différence devrait être nulle pour l'expérience avec l'eau.

Pour l'expérience avec de la biomasse, la différence beaucoup plus importante est due à l'enthalpie de réaction. En négligeant les incertitudes sur les estimations des pertes thermiques il est ainsi possible d'estimer l'énergie de transformation totale à 0,409 MJ (exothermique), soit une enthalpie de réaction $\Delta H_r = - 9.57$ MJ/kg de biomasse sèche. Cette valeur est a priori biaisée du fait des incertitudes sur l'estimation des pertes thermiques.

Calculs des énergies liées aux flux mesurés (MJ)	Expérience eau seule		Expérience eau + biomasse	
	MJ	%	MJ	%
Energie consommée	5,403		3,170	
Energie surface latérale du four	1,266	23,3	0,853	26,9
Energie couronne four	0,059	1,0	0,018	0,6
Energie surface inférieure four	0,378	7,0	0,247	7,8
Energie surface mors métallique	0,830	15,4	0,733	23,2
Energie tiges supérieures	0,034	0,6	0,025	0,8
Energie plaque de maintien	1,991	36,9	0,149	4,7
Energie stockée	0,850	15,7	0,734	23,1
Energie de transformation = Energie consommée – Energies échangées et stockées	-0,052	0,10	-0,409	12,9

Tableau 4-2 : Energies mises en jeu lors des expériences avec de l'eau seule, et lors de liquéfaction hydrothermale pour le réacteur non isolé. (NB : pour chaque expérience, la valeur de

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

l'énergie échangée ou stockée est donnée en MJ et en pourcentage par rapport au total de l'énergie consommée)

II.3) Réacteur isolé

De par les estimations et calculs réalisés grâce au bilan thermique présenté ci-dessus, une nouvelle approche a été mise en place afin de mieux estimer la chaleur de réaction de liquéfaction hydrothermale :

- Le premier axe d'amélioration porte sur l'utilisation du four, système de chauffage fourni par le constructeur. Ce système de chauffage, ne permet pas une isolation suffisante du système.
- Parallèlement, la mesure de l'énergie consommée a été améliorée en introduisant un ordinateur supplémentaire afin de garantir une fréquence d'acquisition plus élevée des mesures électriques (voir annexe 3 du chapitre 4).
- Enfin, dans l'optique d'isoler au mieux le système, le four a été remplacé par un système de chauffage similaire en vitesse de chauffe, mais permettant l'isolation du système par un revêtement de marque commerciale SUPERWOOL® 607® HT ($\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO}$). Ce système est un collier chauffant. Il est directement au contact de la cuve du réacteur permettant un meilleur échange de chaleur. De plus, il permet une isolation comme présentée en figure 4-16, avec le revêtement, cité ci-dessus, tout autour du réacteur, et couvrant les mors métalliques, jonction entre le haut de la cuve et le bâti fixe. Afin de mieux estimer les dépenses énergétiques liées à ce système de chauffage, une chauffe à vide a été réalisée. Le collier seul, enveloppé dans la laine isolante a chauffé en suivant le profil de température d'une expérience de liquéfaction classique. Ainsi, la quantité d'énergie sensible du collier seul a été estimée.

De plus, la plateforme de maintien en alliage d'aluminium est aussi responsable de pertes thermiques importantes, et difficilement estimables. Ainsi, cette pièce a été entièrement remplacée par une nouvelle pièce de maintien, en matière isolante (matériau composite constitué d'une matrice en résine époxy renforcée par des fibres de verre sans orientation spécifique garantissant un comportement isotrope), et instrumentée de thermocouples afin de pouvoir réaliser une cartographie thermique précise (voir annexe 4

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

du chapitre 4). Cette cartographie thermique présente des niveaux de température de la pièce aussi bien en surface que dans le corps du matériau. De plus une caractérisation du matériau utilisé a été faite (mesure de la conductivité thermique par la méthode du film chaud, mesure de la capacité calorifique en DSC, mesure de la masse volumique à l'aide d'un montage utilisant le principe de la poussée d'Archimède).

II.3.1) Analyse de l'évolution des signaux mesurés

La figure 4-15 montre les signaux d'intérêt obtenus pour les 3 expériences réalisées avec le même cycle de température (chauffage de 25 °C à 260 °C, puis isotherme de 400 minutes). La première expérience est faite avec de l'eau seule. La seconde est une conversion hydrothermale de Spirugrass. La troisième est le réchauffage des produits de la conversion hydrothermale. La figure 4-16 (a) montre d'une part l'évolution des températures des phases liquides (T-R) en rouge et gaz (T-8) en noir, et d'autre part l'énergie électrique consommée par le système de chauffage (en bleu). Sur cette dernière, les deux étapes de chauffage et de maintien isotherme sont clairement distinguables. Un changement de pente se produit vers 32 minutes au moment où la température de régulation de la phase liquide atteint la température de consigne de 260 °C. Un faible « overshoot » est observé, jusqu'à 265-267 °C, puis la température se stabilise à 260 °C à partir de 50 minutes. Le fait que la pente soit plus faible, mais non nulle au cours de l'isotherme, indique que le maintien de la température de consigne à l'intérieur du réacteur nécessite un apport continu d'énergie du fait des pertes thermiques (et de la chaleur dégagée par la réaction, voir plus loin). Les pentes sont toutefois ici beaucoup plus faibles que sur le réacteur non isolé : entre 92 W (eau seule) et 75 W (eau+ biomasse pour les temps longs) contre des valeurs entre 262 W (eau seule) et 135 W (eau + biomasse) sans isolation. Cela démontre l'efficacité de l'isolation mise en place.

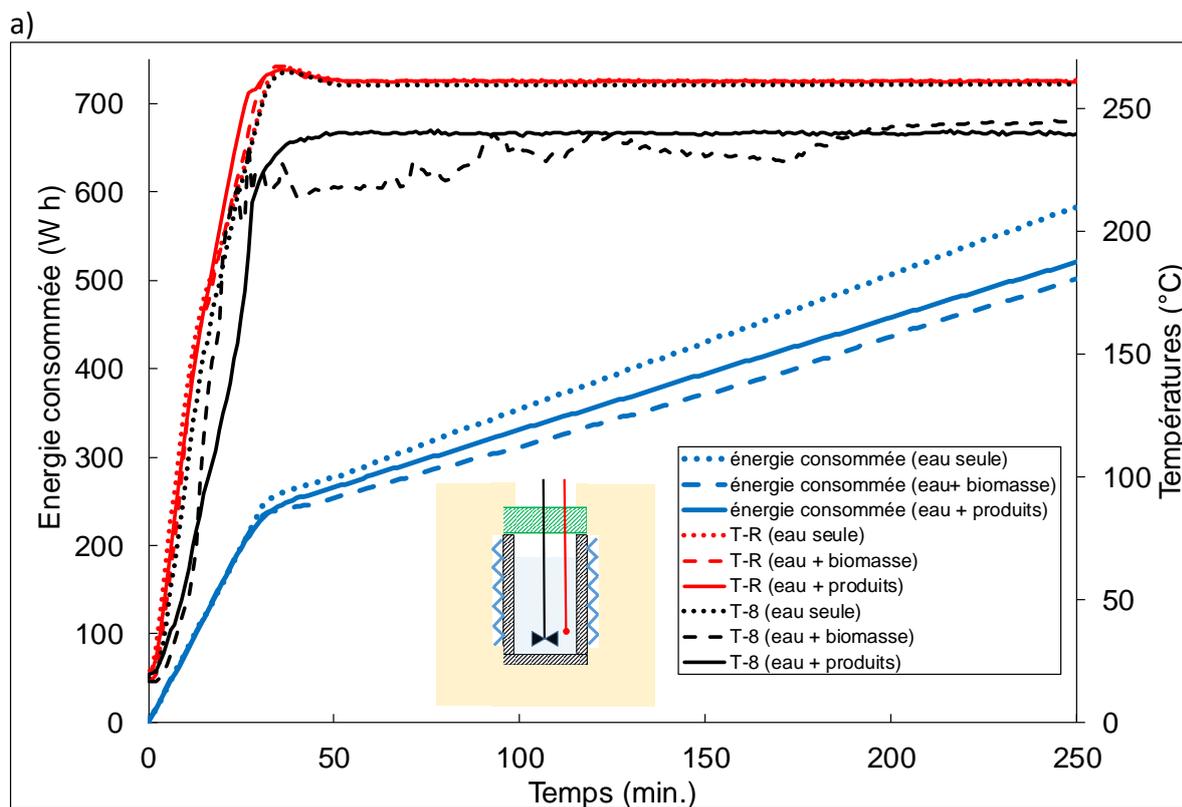
La température de la phase gaz est présentée en figure 4-15 (a). Comme sur le réacteur non isolé, celle-ci suit la température de régulation de la phase liquide, avec une température du gaz de 260 °C au cours de l'isotherme. En présence de biomasse, un « décrochage » similaire de la température de la phase gaz est observé, avec une température finale de la phase gaz se stabilisant à environ 240 °C. Lors de l'expérience de

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

réchauffage des produits de conversion hydrothermale, ce plateau à 240 °C est atteint dès le début de l'isotherme par la phase gaz.

Le suivi de la température de l'acier de la tête du réacteur, non isolée, en vert (figure 4-15 (b)) permet d'expliquer ces différences de température de la phase gaz : En effet, en présence d'eau seule, la régulation à 260 °C de la phase liquide conduit à une température de l'acier d'environ 255 °C. Par contre, pour les deux autres expériences, la température maximale de l'acier au voisinage de la phase gaz est de seulement 220-225 °C. Au cours de la réaction de conversion hydrothermale, après un premier plateau à 210 °C au début de la régulation isotherme, cette température finale de la phase gaz est atteinte à environ 220 minutes. Il faut cependant attendre 300 minutes pour que le signal de pression se stabilise vers la valeur de 87 bars. Cette stabilisation peut être attribuée à la fin de la réaction. Le fait que lors du réchauffage des produits, le même plateau de pression soit observé à partir de seulement 100 minutes vient conforter cette hypothèse.

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction



b)

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

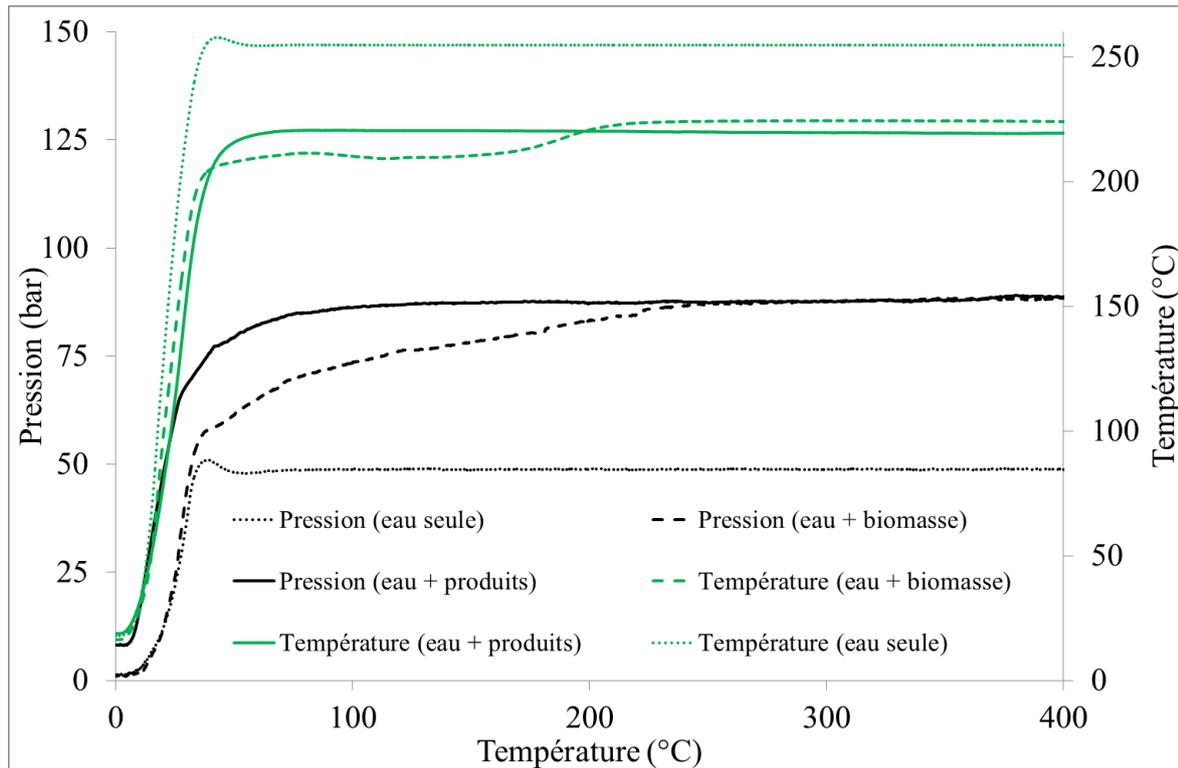


Figure 4-15 : Signaux obtenus sur le réacteur isolé : Températures à l'intérieur du réacteur et énergie électrique consommée (a). Pression à l'intérieur du réacteur et Température de l'acier au niveau de la tête du réacteur (b)

II.3.2) Bilan thermique et estimation de l'enthalpie de réaction

En supposant une fin de la réaction à 300 min, il est possible d'estimer l'enthalpie de réaction à partir des signaux d'énergie consommée de deux manières :

- A partir des mesures « eau seule » et « eau + biomasse », la méthode proposée par Merzazi et al [4] peut être appliquée. Comme expliqué au chapitre 1, cette méthode suppose que les pertes thermiques sont les mêmes pour les deux expériences. Cette hypothèse est ici discutable car la différence des pentes est de l'ordre de 17 W avec des pertes plus importantes pour l'eau. Cet écart peut être attribué au fait que la température de l'acier de la tête du réacteur, non isolée, est sensiblement plus élevée pour l'eau seule. Il est toutefois possible de calculer d'une part la différence d'énergie nécessaire au cours de la phase de chauffage jusqu'à stabilisation de la température de la phase liquide à 260 °C à partir de 50 minutes :

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

$$\Delta H_{chauffage} = -E_{eau\ seule} (50\ min.) + E_{eau+biomasse} (50\ min.) + \int_{25}^{260} m_{biomasse} \times C_p\ biomasse \times dT$$

Equation 4-2

Avec $E_{eau\ seule}$ et $E_{eau+biomasse}$ les valeurs d'énergie consommées, $m_{biomasse}$ la masse de biomasse et $C_p\ biomasse = 1800\ J.K^{-1}.kg^{-1}$ sa capacité calorifique (cette valeur mesurée en DSC entre 25 et 80 °C a été considérée constante en première approximation)

D'autre part la différence d'énergie consommée au cours de la phase isotherme est calculée par :

$$\Delta H_{isotherme} = -(E_{eau\ seule} (300\ min.) - E_{eau\ seule} (50\ min.)) + (E_{eau+biomasse} (300\ min.) - E_{eau+biomasse} (50\ min.))$$

Equation 4-3

L'enthalpie de réaction obtenue est alors égale à la somme de ces deux termes, rapportée à la quantité de biomasse sèche : $\Delta H_r = -7,8\ MJ/kg$ de biomasse sèche.

D'après ce calcul, la part libérée lors du chauffage est de 2,4 MJ/kg soit environ 31%, contre 5.4 MJ/kg (69%) lors de l'isotherme. Cette répartition tend à confirmer l'importance de la phase de chauffage dans le mécanisme de formation du bio-bitume. Toutefois, la valeur totale de $\Delta H_r = -7,8\ MJ/kg$ est probablement surestimée car les pertes thermiques sont différentes pour les deux expériences.

- A partir des mesures « eau + biomasse » et « eau + produits », une nouvelle méthode est à proposer. Un examen détaillé montre que durant toute la durée de l'isotherme la pente est constante pour le mélange (eau + produits) avec une valeur d'environ 77 W. Par contre, au cours de la conversion hydrothermale (« eau + biomasse »), une pente constante de valeur proche ($\approx 75\ W$) n'est observée que pour les temps longs. Ces pentes proches indiquent que lorsque la réaction est terminée (c.-à-d. en absence de réaction), les pertes thermiques sont quasiment les mêmes pour les deux expériences. Par contre, au début de l'isotherme et du fait de

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

la chaleur dégagée par la réaction, la pente de l'énergie nécessaire à la régulation est plus faible pour le mélange « eau + biomasse ».

En négligeant la différence de capacité calorifique entre ces deux contenus du réacteur, la chaleur dégagée par la réaction est directement égale à la différence des signaux à 220°C, c'est-à-dire environ -20.5 Wh. Cela conduit à une valeur de $\Delta H_r = -1,5$ MJ/kg de biomasse sèche. Cette valeur plus faible est probablement sous-estimée. Des travaux récents en DSC [1] montre en effet que la différence de capacité calorifique entre des mélanges eau/biomasse et eau/produits n'est pas négligeable.

En conclusion, la valeur d'enthalpie de réaction obtenue est de $-7,8$ MJ/kg $< \Delta H_r < -1,5$ MJ/k, ce qui se situe dans la plage de valeurs d'enthalpie de conversion hydrothermale publiées dans la littérature.

II.3.3) Estimation de la cinétique à partir du signal de pression

Une hypothèse plausible est que la chaleur libérée par la réaction de conversion hydrothermale est proportionnelle à la quantité de gaz produite (essentiellement du CO₂ d'après les travaux antérieurs [6]). Cette quantité de gaz produite est elle-même liée à l'augmentation de la pression dans le réacteur.

De ce fait, il est possible de calculer un degré d'avancement de la réaction exothermique, α (%) à partir du nombre de moles de gaz produites, désigné pour simplifier par un nombre de moles de CO₂, n_{CO_2} :

$$\alpha(t) = \frac{n_{CO_2}(t) - n_{CO_2}(t_i)}{n_{CO_2}(t_f) - n_{CO_2}(t_i)} \quad \text{Equation 4-4}$$

Où t_i est le temps de début de la réaction et t_f le temps de fin de réaction. En pratique n_{CO_2} est nul à t_i et maximal à t_f

a) Calcul simplifié

Une première approximation est de valider l'hypothèse que le nombre de moles de CO₂ produites est proportionnel à l'augmentation de pression dans le réacteur.

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

$$n_{CO_2}(t) \sim P(t) = P(t) - P_{eau}(t) \quad \text{Equation 4-5}$$

Où : $P_{eau}(t)$ est la pression autogène due à l'eau qui, comme vu au chapitre 3, peut être simulée par l'équation d'Antoine (équation 3-2, chapitre 3), connaissant la température de la phase liquide mesurée par le thermocouple T-R.

$$n_{CO_2}(t) \sim P(t) = P(t) - P_{Antoine}(T_R(t)) \quad \text{Equation 4-6}$$

La figure 4-16 montre les évolutions des pressions et de $\alpha(t)$ correspondant à ce calcul simplifié. Après 50 minutes, la valeur de α obtenue est de 33 %, ce qui correspond à la fraction de chaleur libérée d'après les calculs effectués avec la méthode de Merzazi.

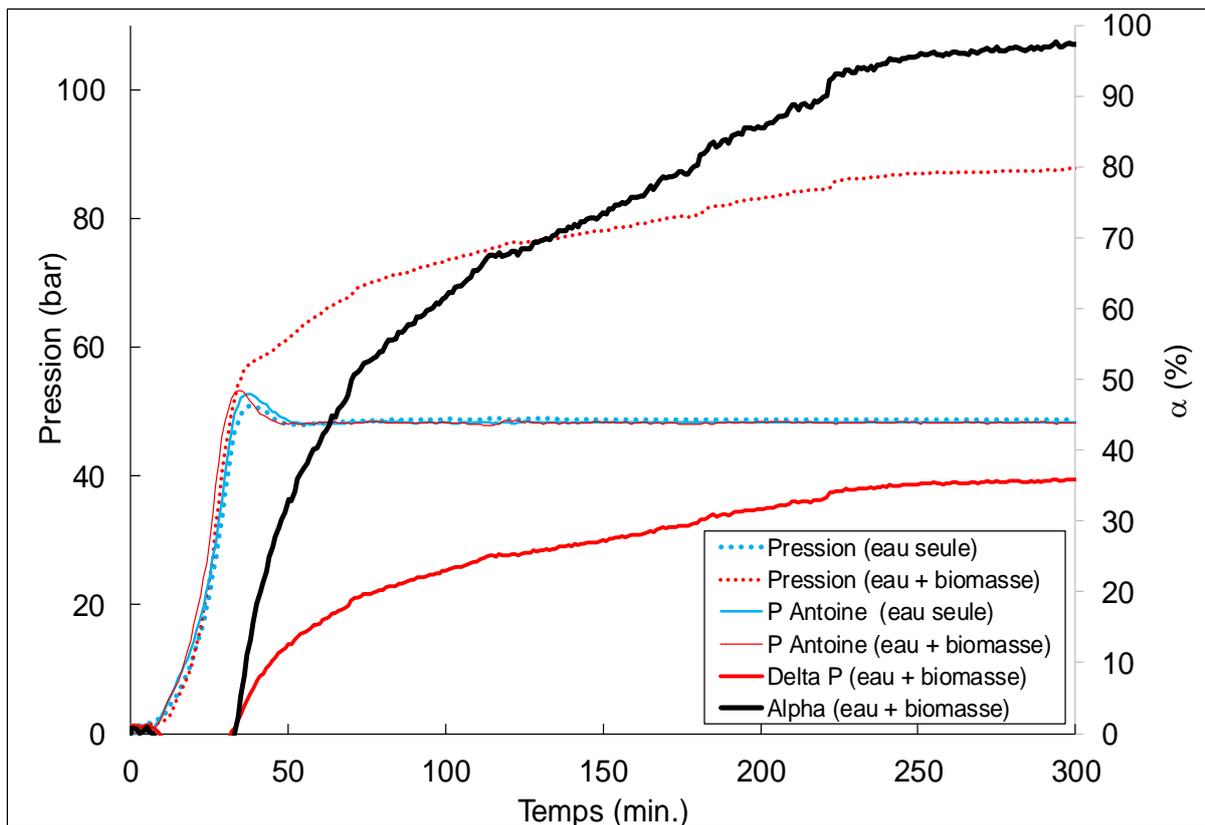


Figure 4-16 : Evolution des pressions et du degré d'avancement de la réaction obtenu par calcul simplifié

b) Calcul basé sur la loi des gaz réels

Paramètres de l'équation de Van der Waals

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

La pression de la phase gaz dans le réacteur peut être modélisée à l'aide de l'équation de Van der Waals :

$$P_{\text{modèle}} = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad \text{Equation 4-7}$$

Où :

- V est le volume de la phase gaz (m³)

$$V \approx V_{\text{réacteur}} - V_{\text{biomasse (25°C)}} - \frac{V_{\text{eau (25°C)}}}{d_{\text{eau}}(T)} \quad \text{Equation 4-8}$$

Avec : $V_{\text{réacteur}}$ le volume du réacteur (300 ml) ; $V_{\text{biomasse (25°C)}}$ le volume initial de biomasse (≈12ml) ; $V_{\text{eau (25°C)}}$ le volume initial d'eau (180 ml) ; et d_{eau} la densité de l'eau donnée par l'équation empirique suivante [7] :

$$d_{\text{eau}}(T_R) = A \times T_R^2 + B \times T_R + C \quad \text{Equation 4-9}$$

Avec : T_R la température de la phase liquide (°C) ; $A = -0,0023561038$; $B = -0,2334366314$ et $C = 1005,0976251465$

- R est la constante des gaz parfaits
- T est la température de la phase gaz (en K), mesurée à l'aide du thermocouple T-8
- n est le nombre de moles de gaz réparti en trois fractions $X_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}}/n$ (eau vapeur), $X_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2}/n$ (azote présent initialement) et $X_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2}/n$ (produit par la réaction).

Le nombre de moles de N₂ (constant) est estimé à partir de la pression initiale à 25 °C en appliquant la loi des gaz parfaits, soit $n_{\text{N}_2} = P_{\text{initiale}} V/(RT)$

- Les paramètres a et b sont respectivement liés aux forces attractives des molécules et au co-volume molaire. Ils peuvent être calculés par les équations suivantes :

$$a = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 X_i X_j \sqrt{a_i a_j}$$

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

$$b = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 X_i X_j \sqrt{b_i b_j}$$

Equations 4-10 : Calcul des constantes a et b de la loi de Van der Waals

Avec X_i la fraction de chaque gaz i , a_i et b_i étant les valeurs du gaz données par le tableau suivant :

Gaz	a (Pa.m ⁶)/mol ²	b (m ³ /mol)
H ₂ O	0,5537	3,1 10 ⁻⁵
CO ₂	0,3658	4,3 10 ⁻⁵
N ₂	0,1370	3,9 10 ⁻⁵

Tableau 4-4 : Grandeur a et b de la loi des gaz réels pour l'eau, le dioxyde de carbone et le diazote [8]

Estimation des quantités de moles de gaz

A l'aide des équations ci-dessus, il est possible de calculer une prédiction de la pression $P_{\text{modèle}}$ pour chaque temps t à l'aide des valeurs de température mesurées T_g (phase gaz) et T_R (phase liquide), et des valeurs des nombres de moles de gaz : n_{N_2} supposé constant et n_{H_2O} et n_{CO_2} pris comme des paramètres ajustables.

Ces quantités de moles de gaz sont alors estimées en minimisant le critère d'écart suivant avec la pression mesurée:

$$C = (P_{\text{modèle}}(T_g(t); T_R(t); n_{H_2O}(t); n_{CO_2}(t)) - P_{\text{mesurée}}(t))^2 \quad \text{Equation 4-11}$$

La figure 4-17 montre les quantités de moles d'eau vapeur et de CO₂ formées, estimées pour une expérience avec de l'eau seule et lors de la conversion hydrothermale (eau + biomasse).

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

- Lors de l'expérience avec de l'eau, la quantité d'azote calculée à partir de la pression initiale est $n_{N_2} = 0,006$ mol. Lors de l'expérience de conversion hydrothermale, la valeur calculée est plus faible $n_{N_2} = 0,0035$ mol car le volume de gaz est plus faible (du fait du volume occupé par la biomasse), pour une même pression d'azote imposée de l'ordre de 1 bar.
- Lors de l'expérience avec l'eau seule, le seul paramètre ajustable est n_{H_2O} : celui-ci augmente lors de la phase de chauffage. Par contre il est à noter que la quantité d'eau vaporisée est quasi constante à $n_{H_2O} \approx 0,078$ dès que la température de 260 °C est atteinte.
- Lors de l'expérience de liquéfaction hydrothermale, il n'est pas possible d'estimer les 2 paramètres ajustables n_{H_2O} et n_{CO_2} simultanément. Ainsi, une seconde hypothèse a été faite. Aux températures T_R inférieures à 260°C, atteinte au bout de 32 min. (figure 4-15 (a)), seul n_{H_2O} varie (pas de réaction) et au-delà seul n_{CO_2} varie (plus de variation de la quantité d'eau vaporisée).

Cela conduit à une quantité d'eau vaporisée $n_{H_2O} \approx 0,047$ (plus faible que pour l'eau seule du fait du volume de gaz réduit, la pression restante égale à la pression de vapeur saturante) à partir de 32 minutes, et à une valeur de n_{CO_2} croissante, qui permet le calcul d'un degré d'avancement de la réaction

$$\alpha(t) = \frac{n_{CO_2}(t) - n_{CO_2}(32 \text{ min.})}{n_{CO_2}(400 \text{ min.}) - n_{CO_2}(32 \text{ min.})} = \frac{n_{CO_2}(t)}{n_{CO_2}(400 \text{ min.})} \quad \text{Equation 4-12}$$

Par rapport au calcul simplifié, la cinétique obtenue est légèrement plus rapide avec une valeur de α à 50 min. égale à 45 %.

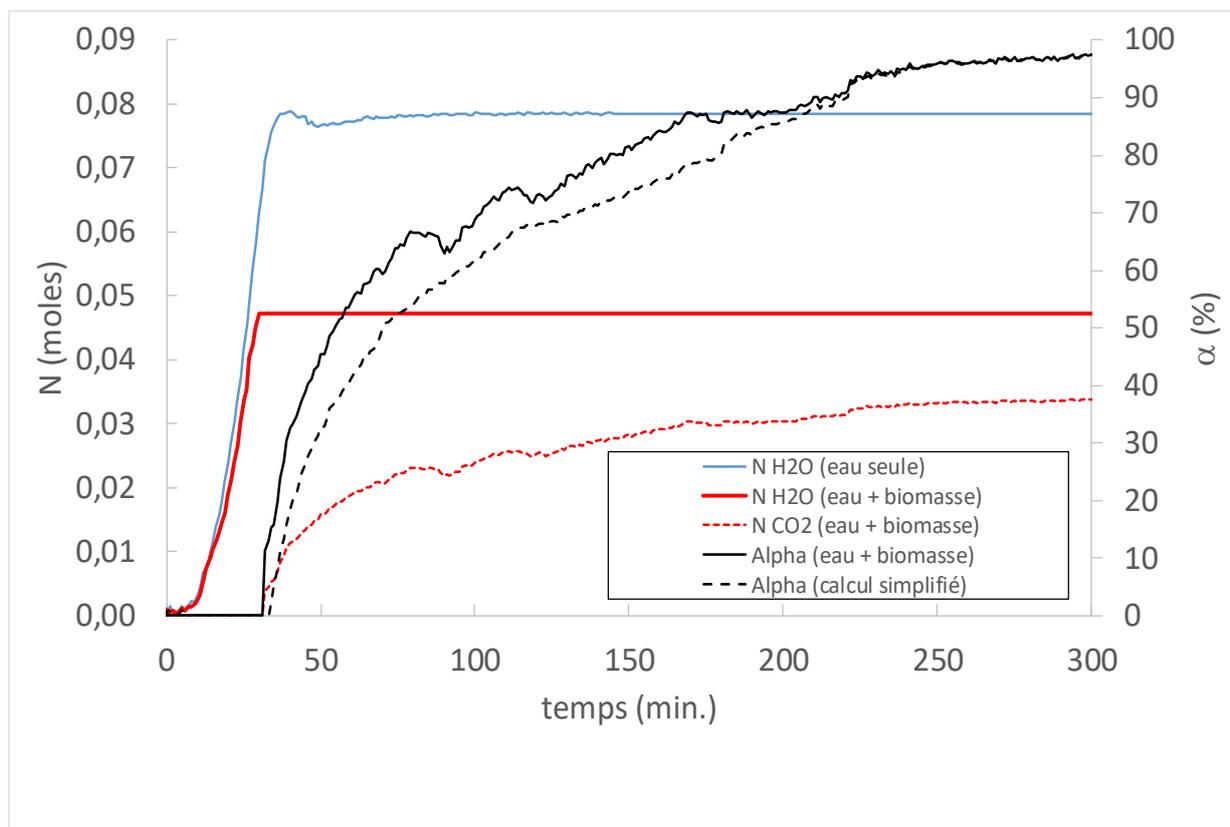


Figure 4-17 : Estimation des quantités de moles d'eau vaporisée et de CO₂ produit par la réaction, et degré d'avancement de la réaction obtenu par les 2 méthodes de calcul

Conclusion

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) s'est révélée inadaptée à la mesure de l'enthalpie de réaction de conversion hydrothermale dans le cas de la biomasse Spirugrass.

Comme suggéré dans la littérature, l'utilisation d'échantillons de quelques milligrammes seulement pour une biomasse de composition aussi complexe rend difficile un échantillonnage et des mesures reproductibles par cette technique. De plus, il existe d'autres biais expérimentaux, possiblement liés à la dérive du signal DSC en condition isotherme et à des variations de signal de mesure qui semblent liées à de très faibles variations de température entraînant des cycles de vaporisation/condensation de faibles quantité d'eau.

Les expériences menées à l'aide du réacteur de 300 mL permettant l'utilisation d'échantillons de 45 grammes de biomasse ont été plus concluantes :

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

- Dans un premier temps, les pertes thermiques ont partiellement été quantifiées et calculées lors des expériences en réacteur non isolé avec de l'eau seule et en présence de biomasse. Cette approche basée sur un bilan thermique détaillé a conduit à une première estimation de l'enthalpie de réaction confirmant son caractère exothermique. Néanmoins, la valeur obtenue $\Delta H_r = -9,57 \text{ MJ/kg}$ (de biomasse sèche) semble trop importante.
- Dans un deuxième temps, une isolation du réacteur a permis de limiter les pertes thermiques, et d'affiner la détermination de l'enthalpie de réaction, comprise entre :

$$-7,8 < \Delta H_r < -1,5 \text{ MJ/kg.}$$

Ces différents bilans thermiques sont basés sur l'hypothèse que la fin de réaction peut être détectée par la stabilisation du signal de pression. Ce signal a ensuite été utilisé pour calculer l'évolution d'un degré d'avancement de la réaction variant entre 0 et 100 %. Deux méthodes de calcul ont conduit à des évolutions similaires : l'une purement empirique, et l'autre faisant appel à la loi des gaz réels. Ce second calcul permet d'estimer l'évolution de la composition de la phase gaz (vapeur d'eau, N_2 et CO_2 considéré pour le principal produit).

Références :

- [1] M. Pecchi, F. Patuzzi, D. Basso, et M. Baratieri, « Enthalpy change during hydrothermal carbonization of biomass: a critical review », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 141, n° 4, p. 1251-1262, août 2020.
- [2] M. Pecchi, « Thermodynamics of hydrothermal carbonization: Assessment of the heat release profile and process enthalpy change », *Fuel Process. Technol.*, vol. 197, p. 106206, janv. 2020.
- [3] A. Funke et F. Ziegler, « Heat of reaction measurements for hydrothermal carbonization of biomass. », *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n° 16, p. 7595-7598, août 2011.
- [4] F. Merzari, « Hydrothermal Carbonization of Biomass Design of a Bench-Scale Reactor for Evaluating the Heat of Reaction.pdf ». 2018. <https://doi.org/10.3303/CET1865008>
- [5] A. Funke et F. Ziegler, « Propagation of uncertainties and systematic errors in the measurements of long-lasting heat flows using differential scanning calorimetry », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 108, n° 3, p. 1317-1324, juin 2012.
- [6] M. Audo, « Evaluation du potentiel rhéologique d'huiles issues de microalgues pour des applications en tant que matériaux de substitution aux bitumes », oct. 2013. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01568960>. (Consulté le: sept. 05, 2019).
- [7] ThermExcel Tables Physical characteristics of boiling water, « Boiling water, Density, Specific enthalpy, sensible heat, absolute, atmospheric, gauge pressure, point », 18-sept-2019. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.thermexcel.com/english/tables/eaubou1.htm>. [Consulté le: 18-sept-2019].

Chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale et enthalpie de réaction

- [8] David R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005, <<http://www.hbcpnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005. If a specific table is cited, use the format: "Physical Constants of Organic Compounds", in CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005, David R. Lide, ed., <<http://www.hbcpnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.

Chapitre 5 : Facteur de sévérité et influence des vitesses de chauffage et refroidissement

Chapitre 5 : Facteur de sévérité et influence des vitesses de chauffage et refroidissement	158
Introduction.....	159
I) Facteur de sévérité des procédés décrits dans la littérature	159
I.1) Inventaire des cycles de température utilisés.....	159
I.2.) Facteur de sévérité vs indice de désoxygénation.....	161
II) Approche expérimentale.....	166
II.1) Expériences réalisées.....	166
II.2) Analyse des signaux de température et de pression	166
II.2.1) Évolution du champ de température.....	166
a) Vitesse de chauffe rapide par induction.....	166

Chapitre 5 : Facteur de sévérité et influence des vitesses de chauffage et refroidissement

b) Couplage induction/trempe pour chauffage et refroidissement rapide...	169
II.2.2) Cinétique de production de gaz	171
II.3) Rendements et propriétés des phases hydrophobes obtenues	172
II.3.1) Rendement et composition	172
a) Rendements	172
b) Chromatographie d'exclusion stérique.....	176
II.3.2) Rhéologie des phases hydrophobes	181
Conclusion	186
Références	187

Chapitre 5 : Facteur de sévérité et influence des vitesses de chauffage et refroidissement

Introduction

Au chapitre 3, l'hypothèse avait été émise que le facteur de sévérité R_0 puisse être utilisé pour modéliser et optimiser le procédé de production de bio-bitume. Cette hypothèse partait du constat que les conditions « optimales » identifiées dans les travaux antérieurs (60 minutes 260°C, précédé d'un chauffage lent et suivi d'un refroidissement lent) correspondent à une valeur de $\log R_0$ plus élevée que celles conduisant à un bio-char d'une part, et plus faible que celles conduisant à un bio-crude d'autre part. Ces valeurs étaient elles-mêmes calculées à partir de données disponibles dans la littérature. Dans ce dernier chapitre, cette hypothèse va être confrontée avec deux approches :

- La première est basée sur une exploitation beaucoup plus vaste des données disponibles dans la littérature pour le calcul de valeurs de R_0 pour différents traitements de conversion hydrothermale de différentes biomasses microalgales.
- La deuxième approche est expérimentale et consiste à étudier l'influence des vitesses de chauffage et de refroidissement sur la composition et les propriétés des phases hydrophobes obtenues pour différents temps de séjour à 260°C.

I) Facteur de sévérité des procédés décrits dans la littérature

I.1) Inventaire des cycles de température utilisés

Le tableau 5-1 répertorie les différentes températures et temps de réactions isothermes utilisés pour la conversion hydrothermale de biomasses microalgales dans la littérature. Ces couples (temps de séjour, Température), permettent de calculer à chaque fois une valeur de R_0 en utilisant l'équation 1-14 rappelée ci-dessous :

$$R_0 = t * e^{\frac{T-T_{ref}}{14,75}} \quad \text{Equation 1-14}$$

Dans certains cas, les informations disponibles sur les phases de chauffage et de refroidissement permettent d'affiner le calcul à l'aide de l'équation 1-15 :

$$R_0 = \int_0^t e^{\frac{T(t)-100}{14,75}} dt \quad \text{Equation 1-15}$$

Chapitre 5 : Facteur de sévérité et influence des vitesses de chauffage et refroidissement

		Temps de réaction (min)																	
		0	0,1	0,5	1	3	5	10	15	20	30	40	45	50	60	90	120	180	240
Température (°C)	100						[1]		[1]										
	150						[1]		[1]					[2]					
	175						[3]							[3]					
	180													[2], [4]				[5]	
	200		[6]	[6]	[6]		[1], [3], [6]	[6]	[1]	[6]	[6]	[6]		[6]	[3], [7], [8]				
	203														[4]		[9]		
	210														[2]				
	220										[10]				[7], [10], [11]	[10]			[5]
	225						[3]	[12]			[12]			[12]	[3]				
	240														[2], [4], [7], [11]				
	250						[3], [13]	[12], [14]		[14], [15]	[12], [14]–[16]	[14]		[12]	[3], [8], [13]– [15]	[15]		[16]	
	260	[17]									[10], [17]				[7], [10], [11], [17]	[10], [17]			[5]
	270														[2]				
	275						[3]	[12]			[12]			[12]	[3]				
	280	[17]								[18]		[17]–[19]		[18]	[7], [11], [17], [18], [20]	[17]			
	300	[17]	[6]	[6]	[6], [21]	[21]	[3], [6], [13], [21], [22]	[6], [14], [15]	[22]	[6], [14], [15]	[6], [10], [14], [17], [23]–[25]	[6], [14], [15]		[6]	[3], [7], [8], [10], [11], [13]–[15], [17]	[10], [17]			
	310						[26]				[26]				[26]				
	320	[17]								[18], [27]		[16]–[19]		[18]	[7], [17], [18]	[17]		[16]	
	325						[3], [22]			[22]					[3]				
	330						[26]				[26]				[26]				
340						[13]								[13]					
350	[8]					[3], [22], [26]	[14], [15], [28]	[22]	[14], [15], [28]	[8], [14], [28], [29]	[14], [15], [28]			[3], [8], [14], [28]–[30]	[8]	[8]			

Tableau 5-2 : Récapitulatif des températures et temps de réaction pour chaque expérience référencée dans la littérature

I.2) Facteur de sévérité vs indice de désoxygénation

Parallèlement aux informations sur l'histoire thermique permettant le calcul de R_0 les travaux de la littérature contiennent aussi généralement des données sur la composition chimique des biomasses microalgales utilisées et des produits obtenus pour conversion hydrothermale HTC ou HTL (bio-crude ou bio-char). Il s'agit en général d'analyse élémentaire avec les teneurs en Carbone, Oxygène, Azote, Hydrogène et Soufre.

A partir des données disponibles dans chacune de ces études, il est possible de comparer les ratios O/C, N/C et H/C dans la biomasse microalgale initiale et après les traitements réalisés. Ces ratios ont été tracés sur la figure 5-1. Sur ces figures, les valeurs pour les pétroles et pyrobitumes ont été ajoutées. Globalement, les nuages de points avant et après conversion hydrothermale se déplacent vers des valeurs de N/C et O/C proches de zéro. Néanmoins, cette tendance est plus marquée pour les valeurs de O/C pour lesquelles les deux nuages de points sont moins confondus.

Sur ces mêmes graphiques, il est possible d'ajouter des matériaux issus du processus géologique tels que les pétroles bruts et les pyrobitumes. En effet, un bitume pétrolier est obtenu après distillation du pétrole, et n'est donc pas un produit véritablement issu du processus géologique. Il existe bien des bitumes naturels, mais ceux-ci sont obtenus de manière différente des bitumes pétroliers. Pourtant, il existe un produit issu du processus géologique, et qui est assez similaire au bitume pétrolier dans son obtention. Il s'agit du pyrobitume [31], [32]. Le pétrole, lorsqu'il est formé et prisonnier dans un réservoir, continu d'évoluer. Il forme une fraction de plus en plus légère, et une partie de résidus lourds, le pyrobitume [32]. En cela le pyrobitume se rapproche des bitumes pétroliers, car ils sont les résidus lourds de la distillation naturelle du pétrole. Le pyrobitume est naturel alors que le bitume pétrolier est synthétique. Ainsi, pour comparer le procédé de conversion hydrothermale et le processus géologique, les caractéristiques physico-chimiques des pyrobitumes et des huiles de liquéfaction hydrothermale seront confrontées. Comme le montre les points correspondants ajoutés sur la figure 5-1, les valeurs de H/C des pétroles sont assez proches de ceux des produits de conversion hydrothermale. Certains pyrobitumes sont très appauvris en hydrogène par rapport aux huiles d'origines (ratio molaire H/C < 1) [31]. Par contre, les valeurs de O/C sont assez proches pour ces deux produits géologiques

Chapitre 5 : Facteur de sévérité et influence des vitesses de chauffage et refroidissement

(indice O/C \approx 0,03 pour les pétroles et O/C \approx 0,01 pour les pyrobitumes) et très inférieures à celles des produits de conversion hydrothermale.

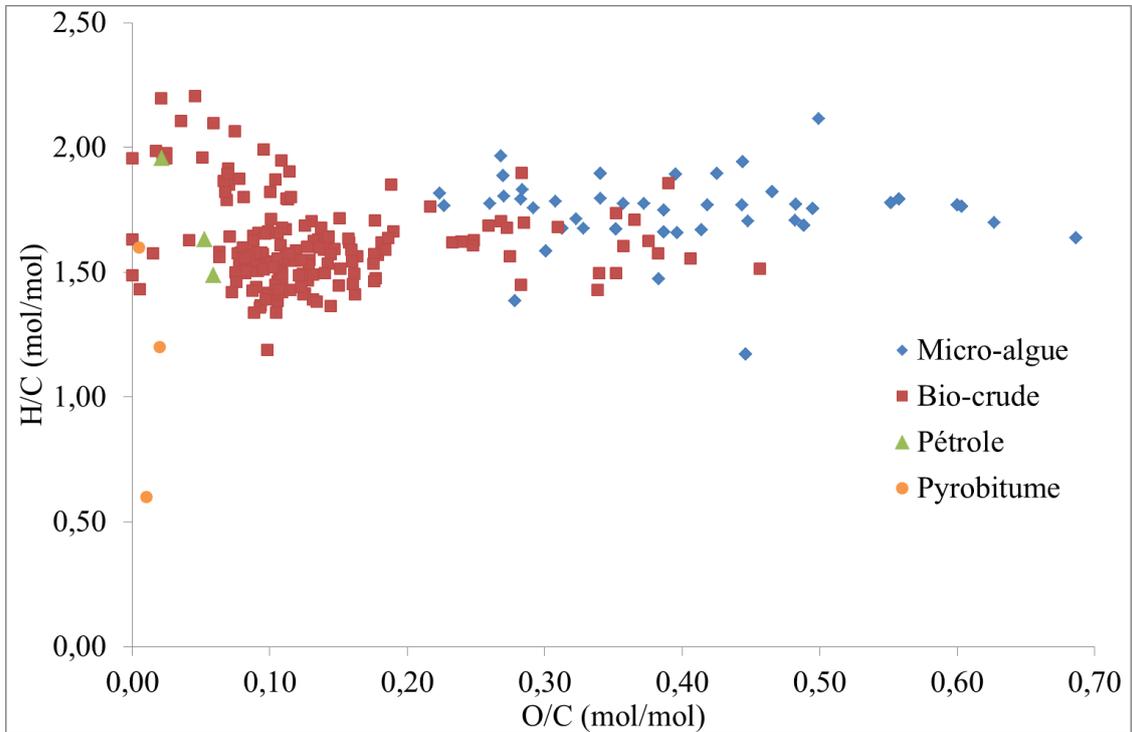
Ces observations conduisent à proposer un indice de désoxygénation I_0 induit par les procédés de conversion (ou le processus géologique). Cet indice fait intervenir les valeurs initiale et finale de O/C :

$$I_0 = \frac{(O/C)_{\text{produit}}}{(O/C)_{\text{biomasse}}} \quad \text{Équation 5-1}$$

La valeur de I_0 comprise entre 0 et 1, traduit de la désoxygénation des produits lors de la conversion hydrothermale. Si le traitement de conversion hydrothermale n'a absolument pas transformé la biomasse, alors les rapports O/C de la biomasse initiale et celui du produit formé sont les mêmes (car la biomasse n'a pas été transformée). Ainsi, l'indice I_0 vaut 1. De même, si la conversion hydrothermale est très efficace et conduit à une désoxygénation totale de la biomasse, I_0 se rapprochera de 0, ce qui correspond au cas extrême des pétroles et pyrobitumes issus du processus géologique.

La figure 5-2 montre le tracé des valeurs calculées à partir de données de la littérature pour cet indice de désoxygénation I_0 en fonction du facteur de sévérité R_0 .

a)



b)

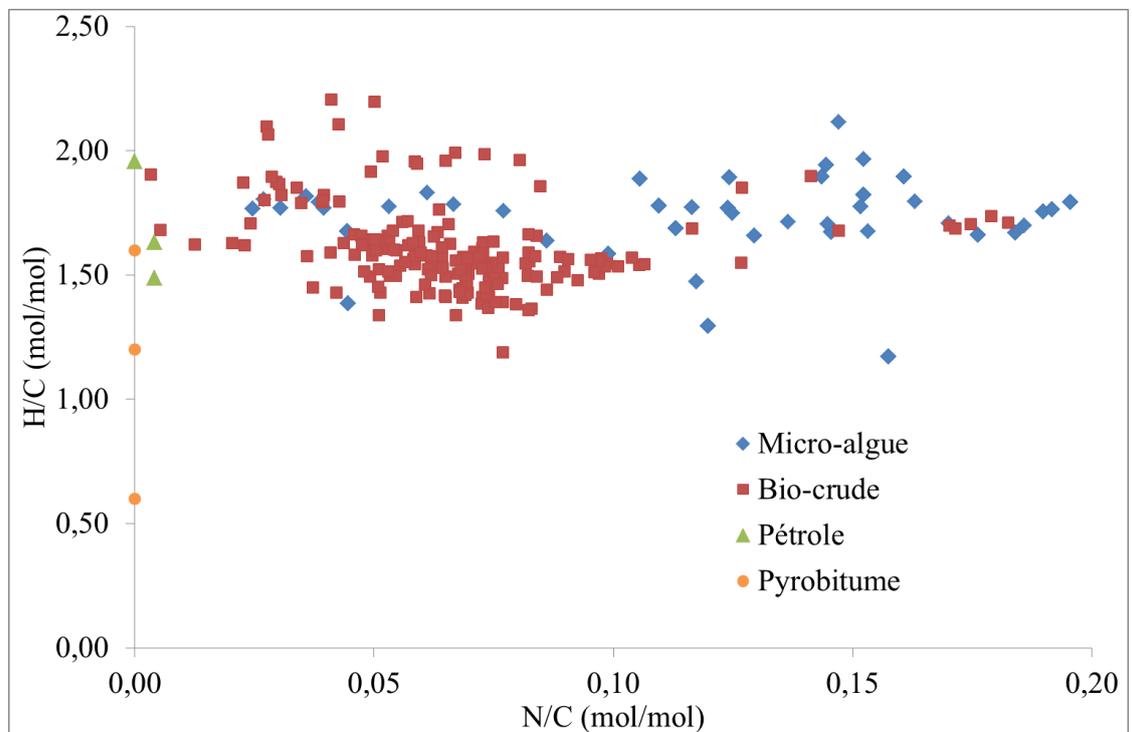


Figure 5-1 : Valeurs des Ratio O/C (haut) et N/C (bas) avant et après conversion hydrothermale de la biomasse et valeurs pour des pétroles bruts et pyrobitumes

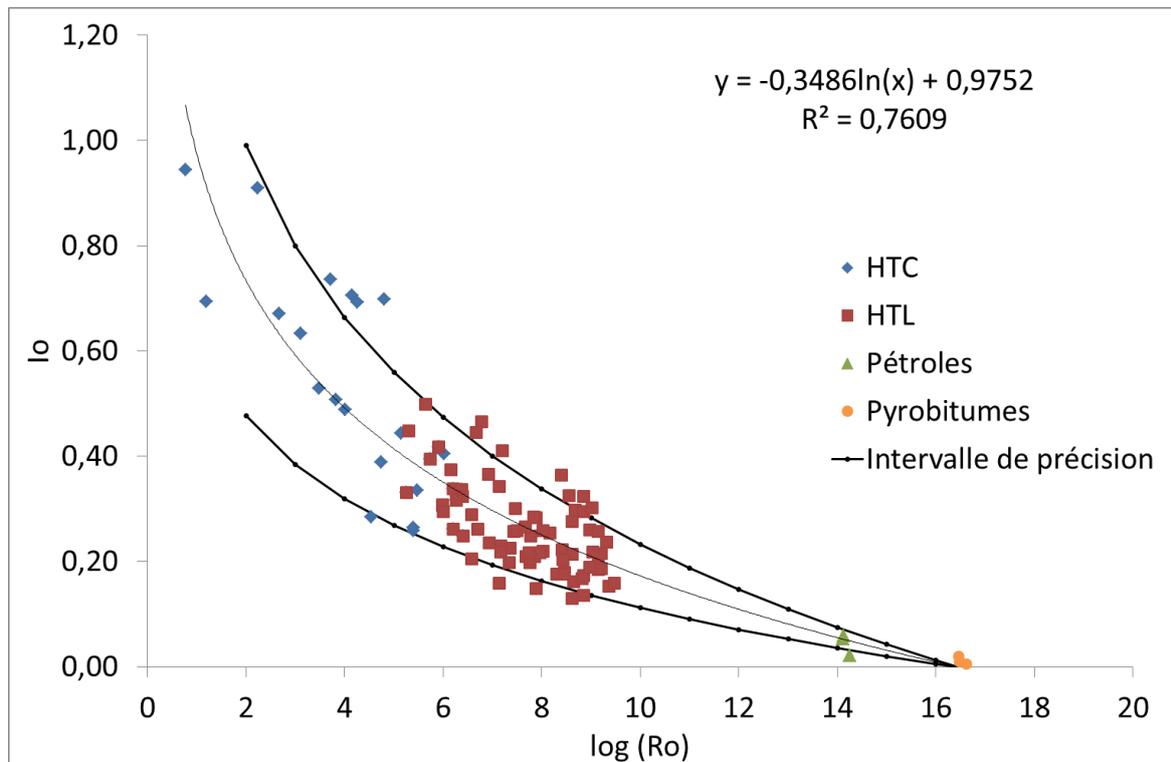


Figure 5-2 : Evolution de l'indice de désoxygénation en fonction du facteur de sévérité pour les bio-crudes issus de liquéfaction hydrothermale, quelques pétroles bruts et pyrobitumes

Sur cette figure, les produits de HTC, HTL et de carbone fossile sont répartis par R_0 croissant. Malgré la dispersion des valeurs, une courbe de tendance reliant les valeurs de I_0 et R_0 est observable.

$$I_0 = a \cdot \ln(\log R_0) + b \quad \text{Équation 5-2}$$

Cette relation empirique permet de représenter les données expérimentales avec une précision de +/- 35 %, ce qui est satisfaisant du point de vue qualitatif mais suggère que le facteur de sévérité ne peut pas être utilisé comme un critère fiable d'optimisation du procédé.

Par ailleurs, l'indice de désoxygénation ne permet pas de prendre en compte toute la complexité des produits. En effet, au-delà de la valeur de I_0 les produits de liquéfaction hydrothermale partagent des similarités avec les pyrobitumes. Le pyrobitume est composé d'une matrice moléculaire complexe, insoluble dans les solvants organiques et possédant un fort poids moléculaire [31]. Le liant obtenu par liquéfaction possède les mêmes caractéristiques [33]. Les pyrobitumes sont très appauvris en hydrogène par rapport aux

Chapitre 5 : Facteur de sévérité et influence des vitesses de chauffage et refroidissement

huiles d'origines (ratio molaire H/C < 1) [31]. Or selon Garcia et al [34], une liquéfaction à 250 °C et 5 à 60 min produit une huile dont les rapports H/C sont de 1,49 et 1,46 respectivement. Les valeurs sont proches de celles des pyrobitumes.

De plus Audo et al [33] ont montré que l'huile obtenue après une liquéfaction hydrothermale à 260 °C pendant 40 min avait les caractéristiques rhéologiques d'un bitume conventionnel. De plus, le contenu aromatique global des pyrobitumes augmente avec la maturité de ces derniers [31], [35]. Si pour Gai et al [7], l'augmentation de température (de 200 à 320 °C) lors de la liquéfaction hydrothermale n'influe pas sur la quantité d'aromatique, Feng et al [26] ont étudié l'évolution de la quantité de plusieurs classes d'espèces chimiques en fonction du « réaction ordinate » (qui se rapproche de la maturité). Les composés aromatiques présents dans la phase light-oil augmentent avec le temps de réaction pour des températures de 310 °C, mais diminuent avec le temps pour des températures de 350 °C. Il est probable que la diminution des composés aromatiques dans la light-oil se fasse au profit de ceux présents dans la heavy-oil, car ceux-ci augmentent énormément avec le temps de réaction et la température. Ces résultats restent néanmoins plus ou moins marqués selon la souche de micro-algue utilisée. Enfin, un dernier rapprochement à faire est celui du ratio O/C. Le procédé de liquéfaction hydrothermale est un procédé connu pour désoxygéner et dénitrogéner la matière organique [36]. Cependant les bitumes conventionnels, sont caractérisés par un ratio O/C très faible, de l'ordre de 0,01 à 0,07 [33]. Cette fourchette semble être assez stricte pour les huiles obtenues par liquéfaction hydrothermale. Dans les travaux de Guo et al [37], de très fortes valeurs de $\log(R_0)$ n'arrivent pas à produire des huiles dont le ratio O/C satisfasse celui des bitumes conventionnels. Behar et al [38] arrive à une huile de liquéfaction ayant un ratio O/C de 0,07 après 69 heures de liquéfaction à 300 °C.

Néanmoins, l'équation 5-2 permet d'estimer le facteur de sévérité R_0 nécessaire pour avoir un indice de désoxygénation moyen de 0,1. Une loi empirique logarithmique est utilisée pour relier les deux indices. L'ajustement de cette loi conduit à un coefficient de corrélation de 0,76. Par interpolation entre les données de conversion hydrothermale et celles pour le pétrole/pyrobitume, il faut atteindre $\log R_0 = 12$ pour avoir $I_0 = 0,1$. Soit 200 heures à 350 °C ou 83 000 heures à 260 °C. Ces ordres de grandeurs montrent que vouloir se

Chapitre 5 : Facteur de sévérité et influence des vitesses de chauffage et refroidissement

rapprocher du processus géologique est illusoire, sauf pour les températures de traitement hydrothermal les plus élevées. Toutefois, pour ces températures élevées conduisant à des produits de type bio-crude, la consommation énergétique serait rédhibitoire.

II) Approche expérimentale

II.1) Expériences réalisées

Le réacteur instrumenté de 300 mL a été utilisé avec le système de chauffage inductif, et la chambre de trempe décrite au chapitre 2. Le système inductif permet de monter à 260 °C en 15 minutes environ et réduire ainsi par trois le temps de chauffe. Lorsqu'utilisée, la chambre de trempe permet de refroidir le réacteur et le milieu réactionnel en 5 minutes. Dans l'intégralité de ce chapitre, lorsque le terme chambre de trempe, ou trempe est mentionné comme système de refroidissement, il inclut à la fois la trempe externe grâce à la chambre, et la trempe interne grâce au serpentín de refroidissement.

Les autres paramètres, décrits au chapitre 3, sont maintenus constant. Afin d'étudier l'impact du chauffage par induction comparé au système de chauffe traditionnel, la chambre de trempe n'a pas été utilisée lors des premières expériences. Pour le couplage induction/refroidissement à l'air libre, les temps de séjour étaient de 30, 60, 90 et 400 minutes. Dans un second temps, la chambre de trempe a été utilisée. Pour le couplage induction/trempe, les temps de séjour étaient de 0, 30, 60, 90 et 120 minutes.

De manière analogue au chapitre 3, l'instrumentation du réacteur a permis de suivre l'évolution en température et pression de la réaction. Une expérience avec 180 mL d'eau uniquement a été réalisée. Cette expérience est dénommée « eau seule ». Enfin, les rendements des produits obtenus ont été calculés, et les phases hydrophobes (phase huile, résidus solides et leur mélange) seront caractérisées du point de vue de leur composition chimique et des propriétés rhéologiques et structurales.

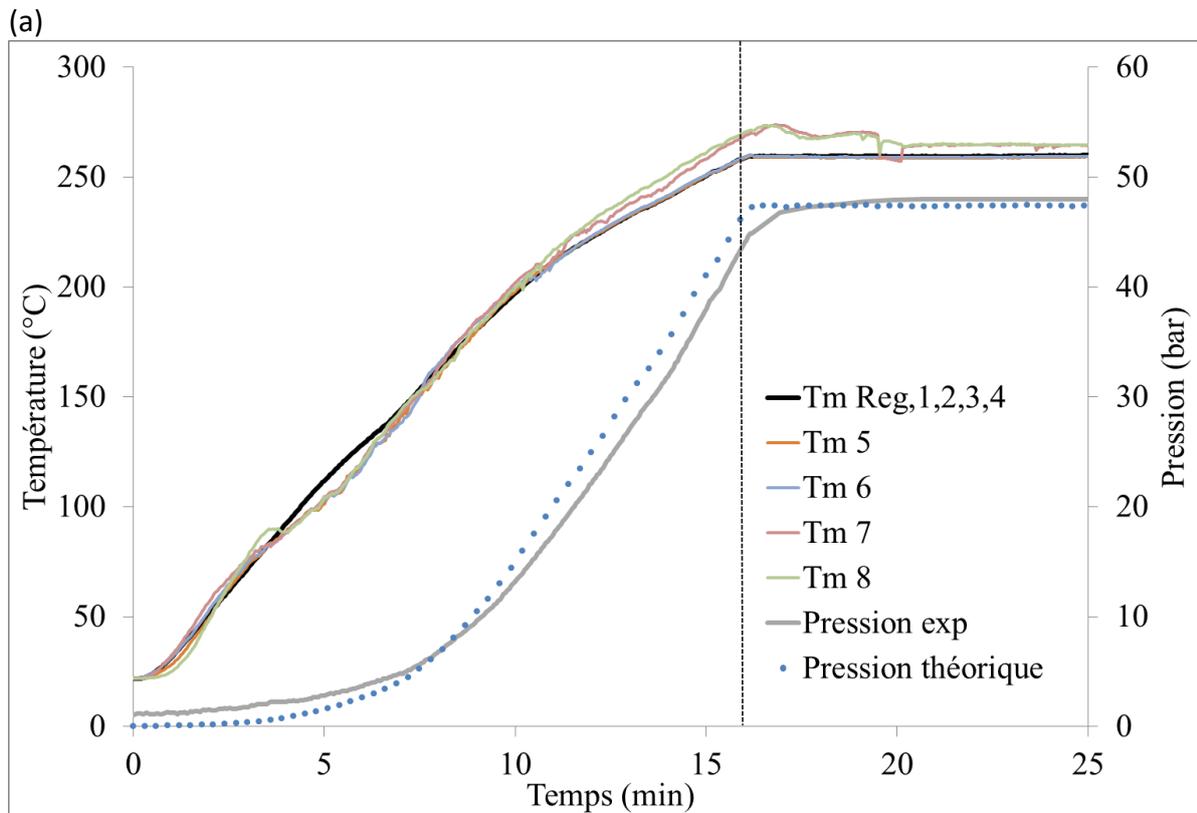
II.2) Analyse des signaux de température et de pression

II.2.1) Evolution du champ de température

a) Vitesse de chauffe rapide par induction

La figure 5-3 montre l'évolution de la pression et du champ de température mesurés dans le réacteur lors de la phase de chauffe pour l'expérience avec de l'eau uniquement (a) et lors de la réaction de liquéfaction hydrothermale (b). Le chauffage par induction permet un chauffage plus rapide qu'avec le four. Cependant, entre l'expérience avec de l'eau seule et la liquéfaction hydrothermale, il est possible d'observer les mêmes différences que celles observées au chapitre 3, sur la figure 3-1. La pression expérimentale est proche de la pression théorique prédite par l'équation d'Antoine. Et lors de la réaction de liquéfaction hydrothermale, le temps mis pour arriver à l'isotherme 260 °C est très légèrement réduit par rapport à l'expérience avec de l'eau seule.

Pour l'expérience avec de l'eau seule, il est à noter que les thermocouples 7 et 8 (phase gaz) sont plus chauds que les thermocouples dans la phase aqueuse. A partir de 200 °C, et lors de l'isotherme, la phase gazeuse sera toujours légèrement plus chaude que la phase aqueuse. Ceci peut s'expliquer par le chauffage par induction. L'acier composant la cuve et les mors du réacteur est chauffé par induction. La qualité du chauffage par induction dépend de la géométrie de la pièce métallique à chauffer, mais aussi des rapports entre diamètre du solénoïde et diamètre de la pièce à chauffer. Or la phase aqueuse se trouve dans la partie basse du réacteur, et la phase gazeuse dans la partie haute, qui est reliée au bâti fixe grâce aux mors métalliques. Ainsi, le chauffage par induction permet de chauffer en même temps le réacteur, et les mors. La masse métallique supplémentaire représentée par les mors permet donc de mieux chauffer la phase gazeuse à l'intérieur du réacteur.



(b)

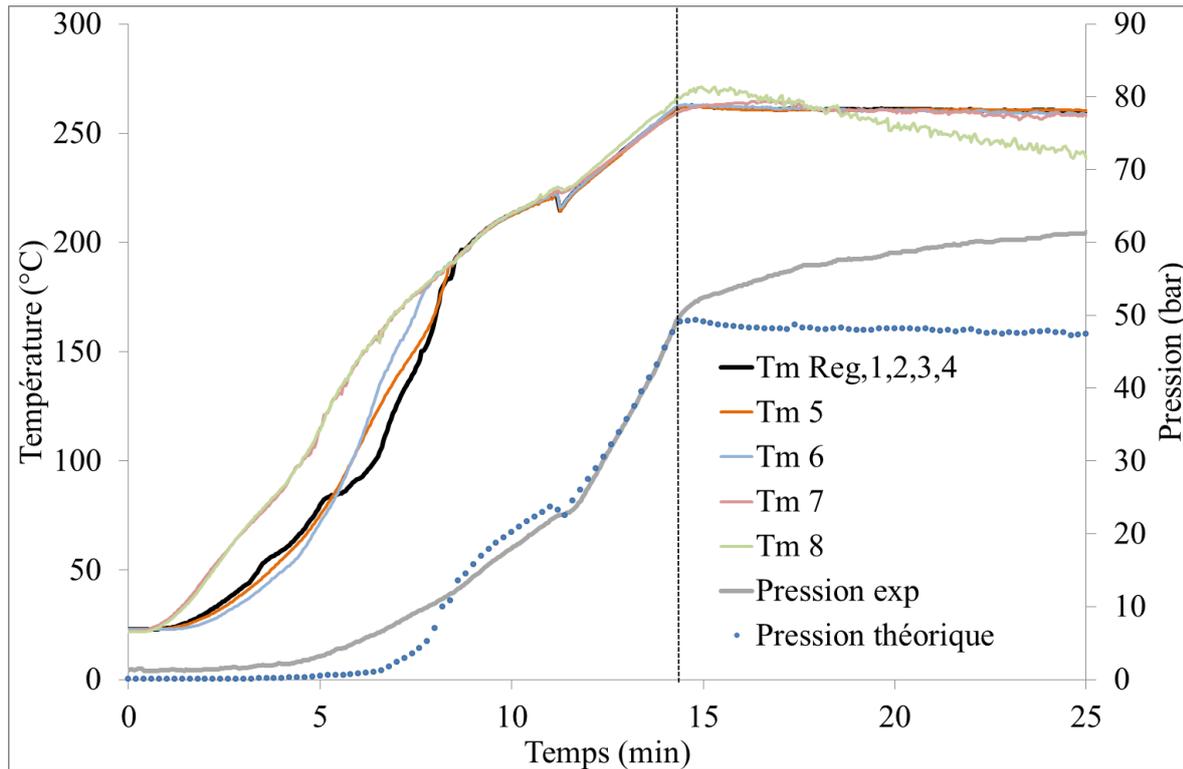


Figure 5-3 : Température et pression mesurées dans le réacteur lors de l'expérience de liquéfaction hydrothermale avec le système inductif. Mesure préliminaire avec de l'eau seule (a) et liquéfaction hydrothermale de Spirugrass (b)

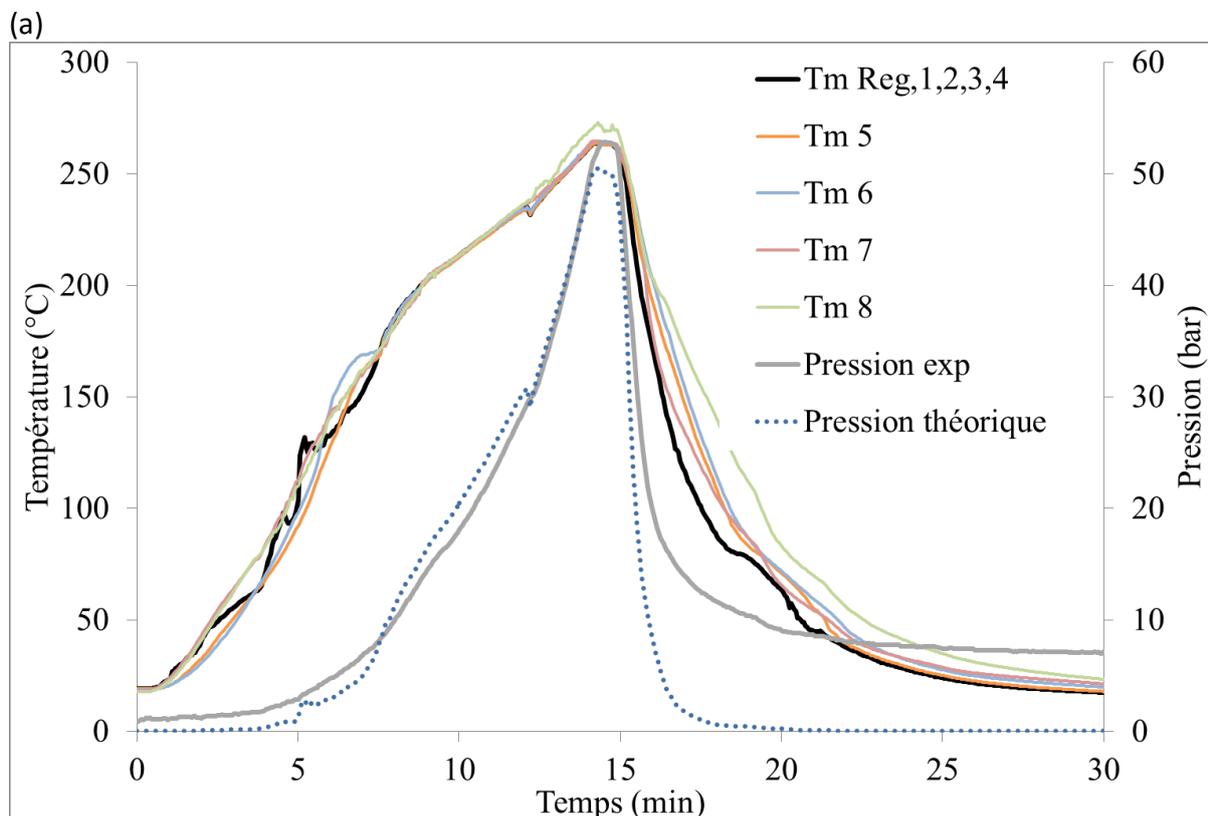
b) Couplage induction/trempe pour chauffage et refroidissement rapide

Afin de pouvoir minimiser les temps de chauffe et de refroidissement, certaines expériences de liquéfaction hydrothermale ont été réalisées en couplant le système inductif et la chambre de trempe. La figure 5-4, présente deux expériences faites avec ce couplage. La première (a) est une expérience de 0 minute de temps de réaction, et la seconde (b), de 60 minutes. Dans la même optique que l'expérience de 0 minute de temps de séjour décrite dans le chapitre 3, l'expérience de 0 minute avec le couplage induction/trempe (figure 5-4 (a)) a été réalisée pour étudier l'impact de la phase de chauffe par induction sur la transformation de la Spirugrass. Sur la figure, un léger temps de palier à 260°C est observable (≈ 1 min). Il correspond au temps nécessaire pour enlever le système inductif, placer la chambre de trempe, et commencer la trempe.

La figure 5-4 (b) montre l'expérience de 60 minutes de temps de réaction. Sur cette figure, il est intéressant de remarquer que le temps passé entre la température ambiante et 260 °C est environ de 20 minutes (chauffe et refroidissement compris). Grâce au système inductif et la chambre de trempe, la majeure partie de l'expérience se fait à la température

Chapitre 5 : Facteur de sévérité et influence des vitesses de chauffage et refroidissement

souhaitée, à savoir 260 °C. Cependant, lors des expériences utilisant la chambre de trempe, comme celles de la figure 5-4, la pression au sein du réacteur n'est pas à l'équilibre à la fin de la trempe. Ce phénomène est particulièrement visible sur la figure 5-4 (b). Pour un temps de réaction de 0 minute, la production de CO₂ est très faible voire nulle. Or à 25 minutes, après 10 minutes de trempe, la température de la phase aqueuse est stable, et celle de la phase gazeuse est de 35 °C. Or la pression mesurée est de 7,5 bars. La trempe étant un phénomène très rapide, l'équilibre thermodynamique entre les phases aqueuses et gazeuses peut prendre du temps. Ainsi, après chaque expérience utilisant la chambre de trempe, le réacteur est laissé à reposer une nuit, et la pression résiduelle est mesurée le lendemain.



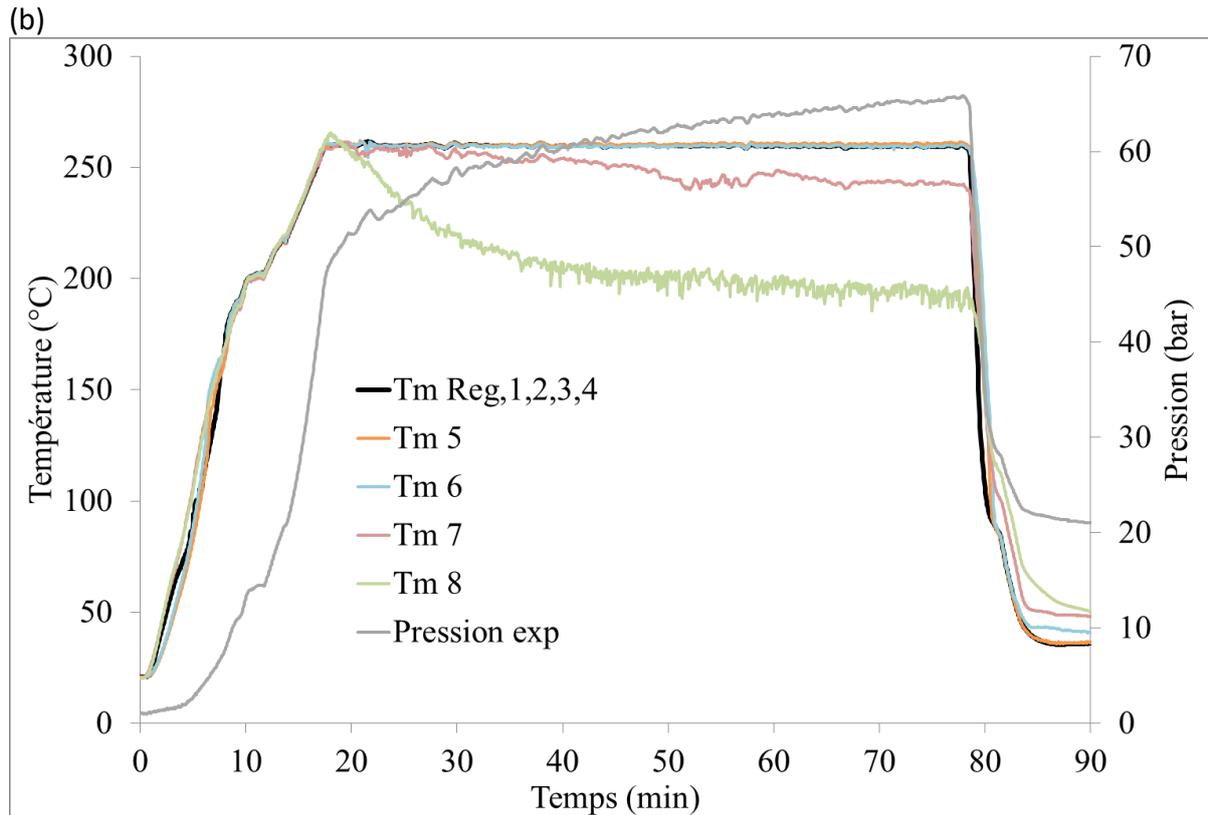


Figure 5-4 : Température et pression mesurées dans le réacteur lors de l'expérience de liquéfaction hydrothermale avec le système inductif et la chambre de trempe. Temps de séjour de 0 min (a) et 60 min (b)

II.2.2) Cinétique de production de gaz

Pour toutes les expériences de liquéfaction hydrothermale présentées dans ce chapitre, l'estimation de la formation de CO_2 a été faite en utilisant le calcul basé sur la loi des gaz réels de Van der Waals présenté au chapitre 4. La démarche de calcul de quantité de CO_2 formé est identique. De même qu'au chapitre 4, le facteur α sera utilisé pour estimer le degré d'avancement de la réaction. La figure 5-5 présente la valeur moyenne de α en fonction du temps de réaction, pour les expériences réalisées avec le système inductif. Cette courbe regroupe donc les expériences avec et sans trempe.

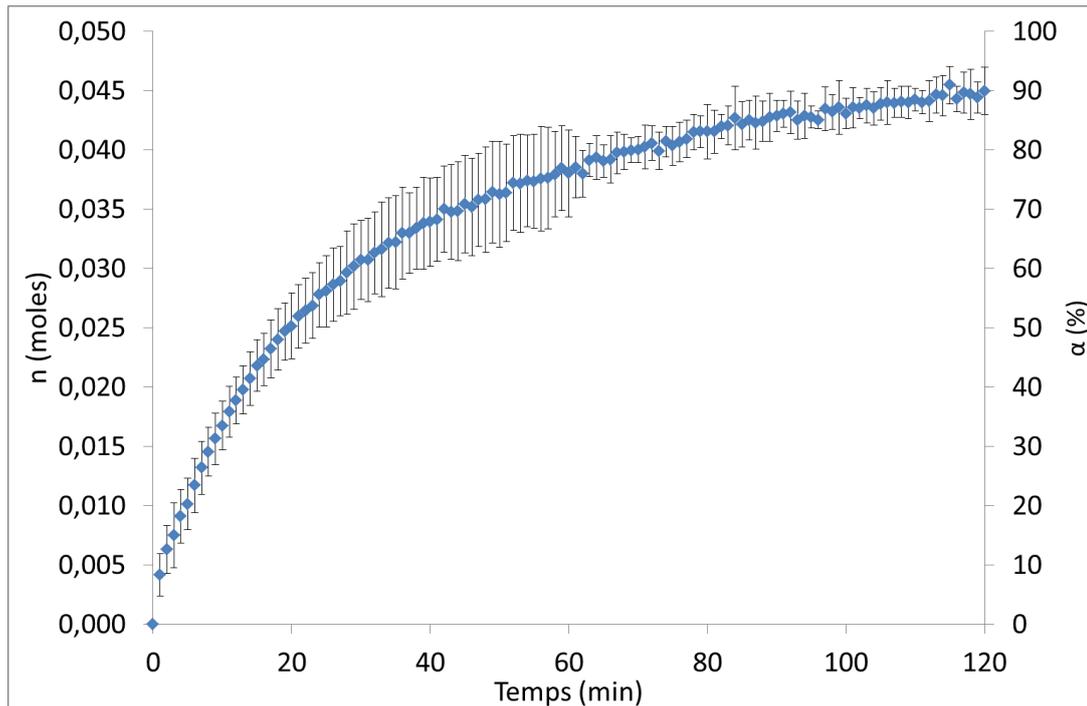


Figure 5-5 : Estimation de la quantité de CO₂ produit lors des réactions, et degré d'avancement de la réaction.

Lors de l'étude de la formation de CO₂ du chapitre 4, il a été montré que très peu de CO₂ est formé lors de la phase de chauffe en utilisant le four. Ainsi, pour l'étude de ce chapitre, utilisant le système inductif qui permet un chauffage plus rapide, l'hypothèse qu'aucune molécule de CO₂ n'est formée lors de la phase de chauffe est validée. Sur la figure 5-5, le temps représente donc le temps passé à l'isotherme 260 °C.

La courbe moyenne de formation du CO₂ n'atteint pas la valeur de 100 % pour 120 minutes de réaction, car le degré d'avancement α se calcule par rapport à la quantité de CO₂ obtenue après 400 minutes de temps de réaction. Cette valeur est utilisée au chapitre 4 et représente la quantité de CO₂ obtenue après une réaction estimée complète. Ainsi, pour les expériences avec le chauffage rapide par induction et après 120 minutes de réaction (figure 5-5), la quantité de CO₂ formée est d'environ 90% de la valeur finale.

II.3) Rendements et propriétés des phases hydrophobes obtenues

De manière analogue au chapitre 3, les phases obtenues après liquéfaction hydrothermale ont été isolées. Les phases hydrophobes ont été analysées, puis une partie a été fractionnée afin d'étudier séparément la phase huileuse et les résidus solides. Dans cette partie, une comparaison systématique sera faite avec l'échantillon de bio-bitume obtenu

Chapitre 5 : Facteur de sévérité et influence des vitesses de chauffage et refroidissement

pour les conditions « optimales » au chapitre 3 (chauffage lent/ 60 min à 260 °C / refroidissement lent). Cette « référence » permettra de mettre en évidence les changements induits par un chauffage et/ou un refroidissement rapide.

II.3.1) Rendement et composition

a) Rendements

La figure 5-6 présente les rendements des différentes phases issues de liquéfaction hydrothermale en fonction du temps de réaction à 260 °C. Les rendements ont été calculés en utilisant les équations 2-3 à 2-7. Comme pour les expériences en four, il est possible de distinguer une phase gazeuse, une phase aqueuse et une hydrophobe. Cette phase hydrophobe est composée d'huile et de résidus solides. Lors de la récupération et de l'isolation des différentes phases, des pertes sont à observer. La figure 5-6 est composée de deux parties. La figure 5-6 (a) représente les rendements obtenus lors des expériences utilisant le système de chauffage par induction et un refroidissement lent à l'air libre. La figure 5-6 (b) présente les rendements obtenus pour les expériences utilisant le système inductif et la chambre de trempe pour un refroidissement rapide. Les phases obtenues pour l'expérience de 0 minute de temps de réaction (figure 5-6 (b)), sont similaires à celles obtenues lors de l'expérience de 0 minute présentée au chapitre 3. Aucune phase huileuse n'a pu être isolée. Seule la phase aqueuse et des résidus solides ont été extraits.

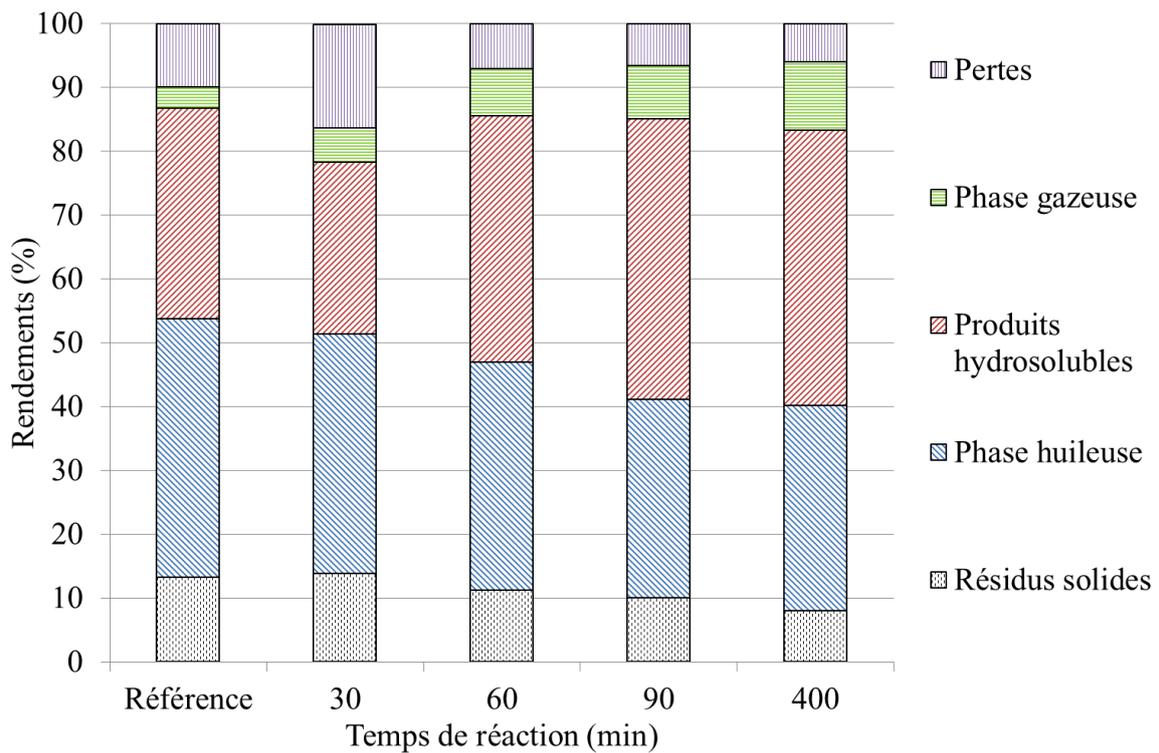
Les phases hydrophobes de la figure 5-6 (a), obtenues par chauffage par induction et refroidissement lent, ont pu être fractionnées en phase huileuse et résidus solides. Le rendement en résidus solides ne varie pas avec le temps de réaction, et est ici compris entre 10 et 12 %. L'hypothèse émise au chapitre 3, que les résidus solides se forment dans les premiers temps de liquéfaction (durant la phase de chauffe) est vérifiée ici aussi. La phase hydrophobe obtenue pour 0 minute de temps de réaction (figure 5-6 (b)) est aussi composée uniquement de résidus solides et aucune huile n'a pu être extraite au dichlorométhane. Néanmoins, pour les autres phases hydrophobes obtenues après trempe, le fractionnement de l'huile et des résidus solides n'a pas été possible. Cela indique que la trempe modifie considérablement la structure du matériau obtenu. La difficulté à séparer la phase solide par filtration suggère que les particules présentes sont beaucoup plus fines.

Chapitre 5 : Facteur de sévérité et influence des vitesses de chauffage et refroidissement

La figure 5-7 montre les différences visuelles lors de l'ouverture du réacteur après des expériences refroidies à l'air libre (figure 5-7 (a)) et grâce à la chambre de trempe (figure 5-7 (b)). Lorsque le réacteur est refroidi lentement, la phase hydrophobe est collée à toutes les parois métalliques du réacteur, à savoir la cuve, et l'instrumentation (serpentin de refroidissement, peigne de thermocouples, agitateur etc...). La phase aqueuse remplit la cuve, mais la séparation se fait simplement par simple versage. Cependant, lorsque le réacteur est refroidi rapidement par trempe, il est possible d'observer de fines gouttelettes de phase aqueuse ayant perlées sur la phase hydrophobe. Il est alors beaucoup plus difficile de séparer la phase aqueuse et hydrophobe, et les manipulations supplémentaires pour y arriver entraînent des pertes plus importantes.

(a)

Chapitre 5 : Facteur de sévérité et influence des vitesses de chauffage et refroidissement



(b)

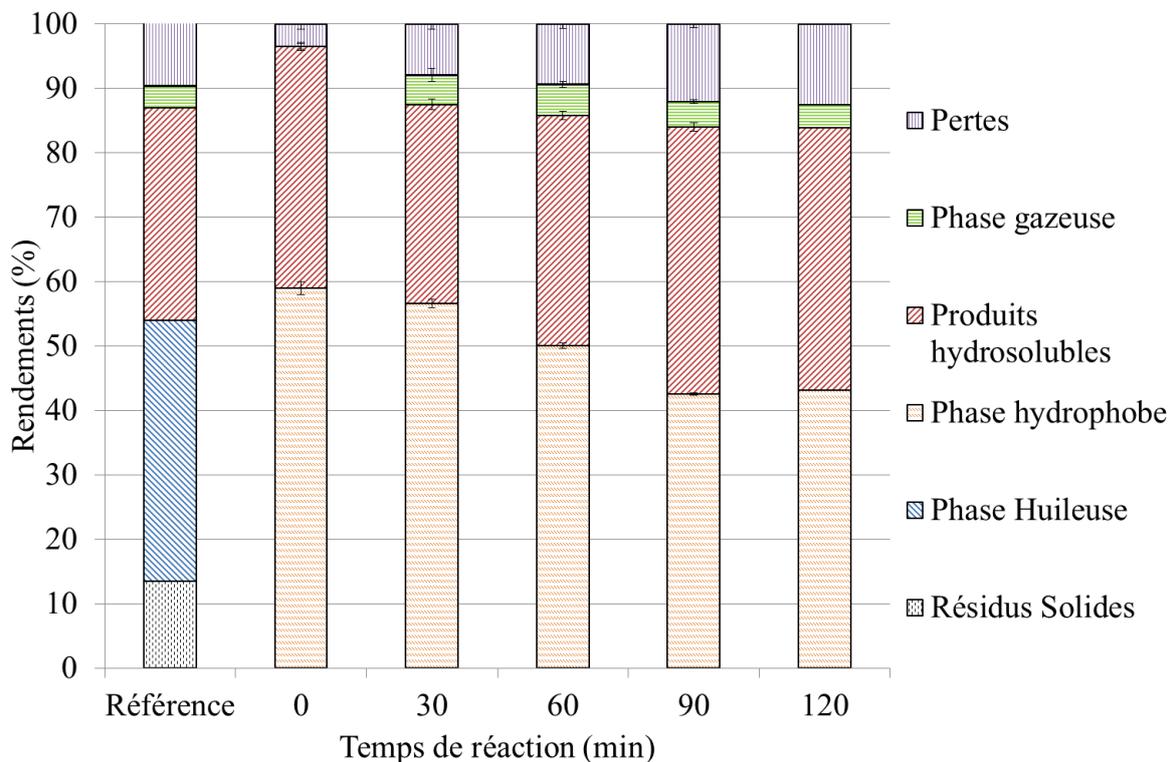


Figure 5-6 : Rendements des différentes phases issues de liquéfaction hydrothermale de Spirugrass à 260 °C. Expériences avec un chauffage rapide par induction, et refroidissement lent (a) et trempé (b)

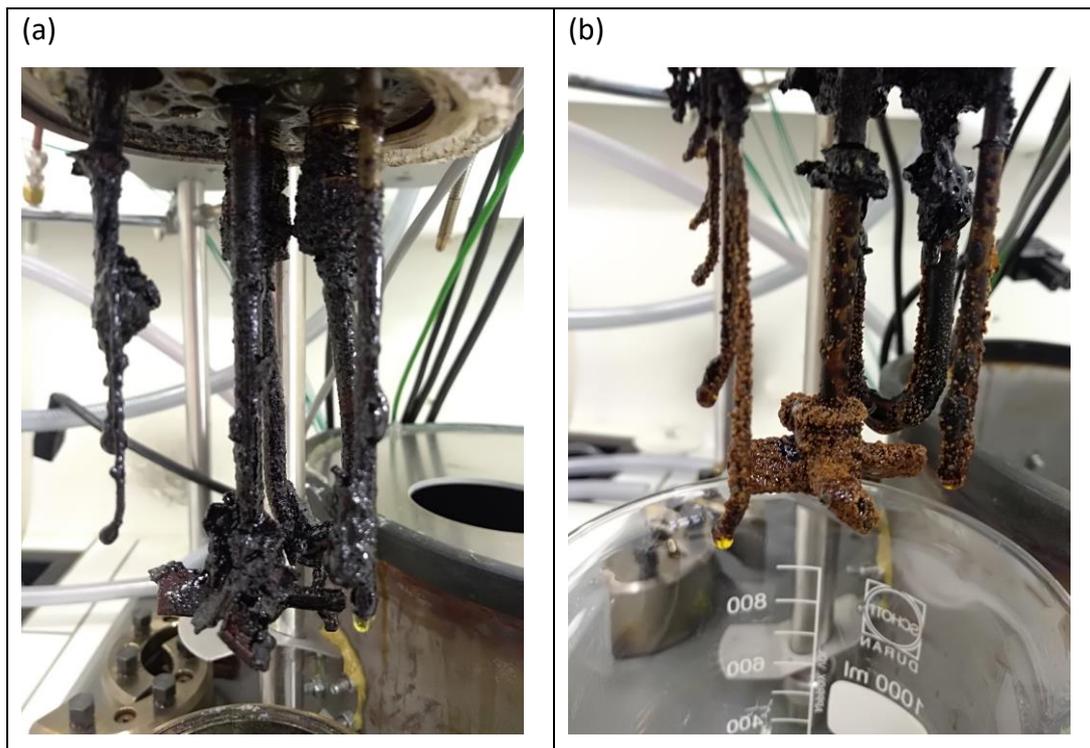


Figure 5-7 : Phase hydrophobe sur l'instrumentation du réacteur à l'ouverture du réacteur. Après refroidissement lent (a) et après trempe (b)

Pour les rendements en phases aqueuses et gazeuses, un comportement similaire à celui décrit au chapitre 3 est observé. Le rendement en produits hydrosolubles augmente lorsque le temps de réaction augmente. Pour les expériences avec et sans trempe, une augmentation de 10% en rendement est observée entre les expériences de 30 et 90 minutes de temps de réaction. Le rendement en phase gazeuse est assez stable pour les expériences de la figure 5-6 (b), avec un rendement compris entre 3,5 et 4,5 % pour les temps de réaction compris entre 30 et 120 minutes. Cependant, le rendement en phase gazeuse pour les expériences au refroidissement lent (figure 5-6 (a)), augmente légèrement avec le temps de réaction, passant de 5,8% à 30 minutes, à 8,8 % à 90 minutes. Cette tendance est similaire à celle observée au chapitre 3.

La différence majeure entre les expériences de la figure 5-6 (a) et (b) réside dans les pertes. Les pertes plus importantes dans le cas de l'utilisation de la chambre de trempe peuvent s'expliquer par l'impact brutal de la trempe sur les différentes phases et leur séparation naturelle dans le réacteur.

Les différents produits obtenus dans la figure 5-6 sont comparés aux produits de la référence obtenue au chapitre 3 pour un temps de réaction de 60 minutes à 260 °C. Dans la

Chapitre 5 : Facteur de sévérité et influence des vitesses de chauffage et refroidissement

figure (a), l'échantillon «référence» se rapproche de l'échantillon obtenu après 30 minutes. Dans la figure (b), la référence se situe entre les échantillons obtenus à 30 et 60 minutes. En termes de rendement, l'utilisation du chauffage rapide par induction permet de réduire légèrement le temps de réaction, pour un rendement proche, par rapport au chauffage lent par four. Pour la figure 5-6 (a), le fait que le refroidissement se fasse à l'air libre permet aux produits de rester un peu plus longtemps à haute température, et ainsi de possiblement continuer certaines transformations. Lors de l'utilisation de la trempe (figure 5-6 (b)), les produits sont rapidement refroidis, et n'ont pas le temps de continuer certaines transformations. Ainsi, l'échantillon référence se rapproche des temps de réactions plus longs, entre 30 et 60 minutes.

b) Chromatographie d'exclusion stérique

Les figure 5-8 et figure 5-9 présentent les courbes d'élution et les distributions de masses moléculaires pour les phases huileuses obtenues dans ce chapitre. Pour rappel, l'analyse de chromatographie d'exclusion stérique nécessite que les échantillons soient filtrés. Ainsi, les échantillons testés dans ce chapitre sont similaires aux phases huileuses.

L'échantillon obtenu après 0 minutes de temps de réaction (figure 5-9), donne un signal plus faible que les autres, en raison de la teneur très faible en huile. Ce résultat est cohérent avec celui déjà obtenu au chapitre 3.

Pour tous les autres échantillons présentés ici, les temps d'élutions sont similaires à ceux obtenus au chapitre 3. Les quatre pics principaux détectés par déconvolution mènent donc aux mêmes masses molaires (en équivalent PS).

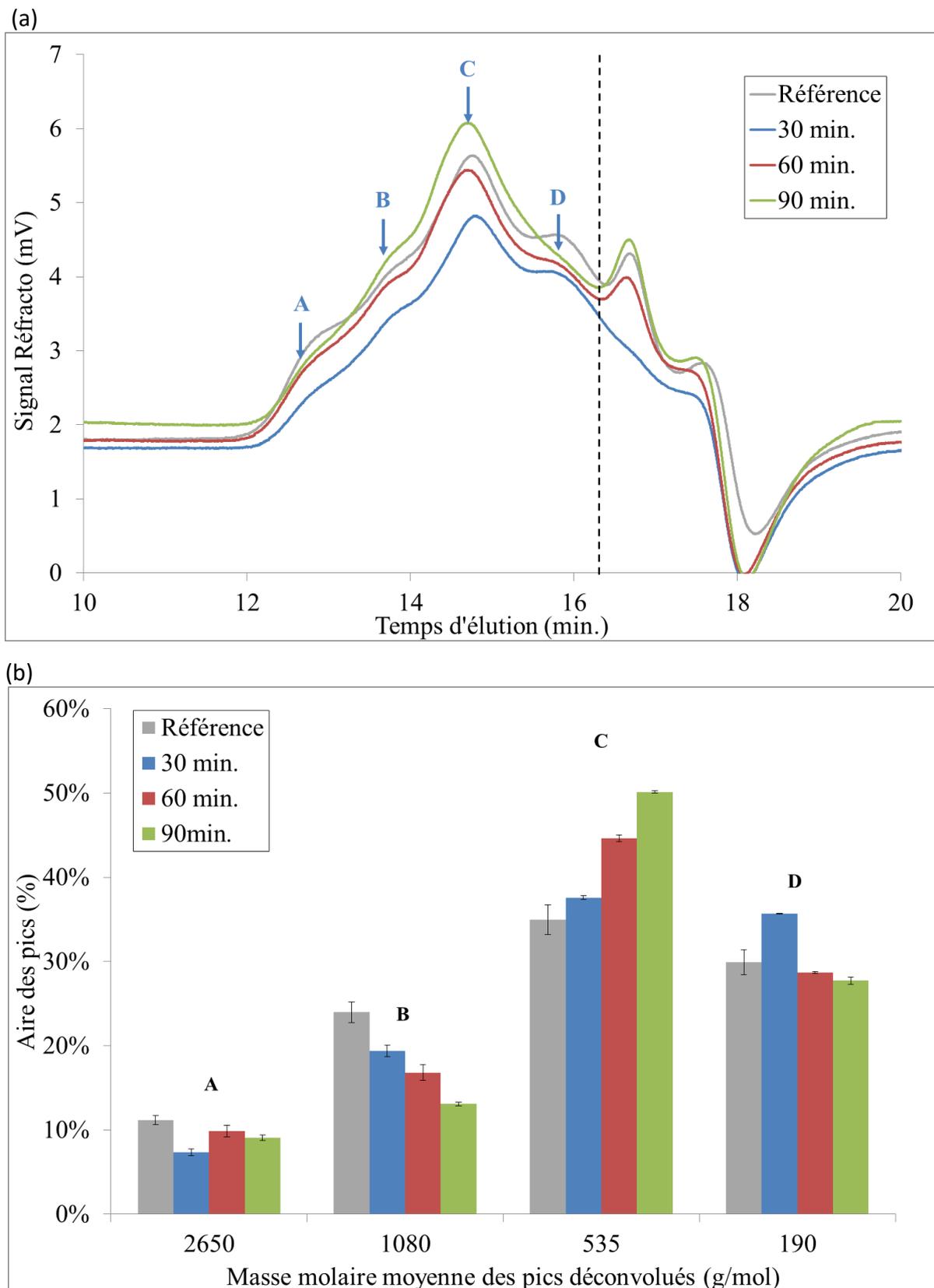


Figure 5-8 : Résultats CES : Courbes d'élutions (a). Les positions des 4 pics déconvolués A, B, C et D observés pour les produits de conversion hydrothermale sont indiquées. Masse molaire et aire relative des pics A, B, C et D pour les différents temps de réaction à 260 °C et refroidissement lent

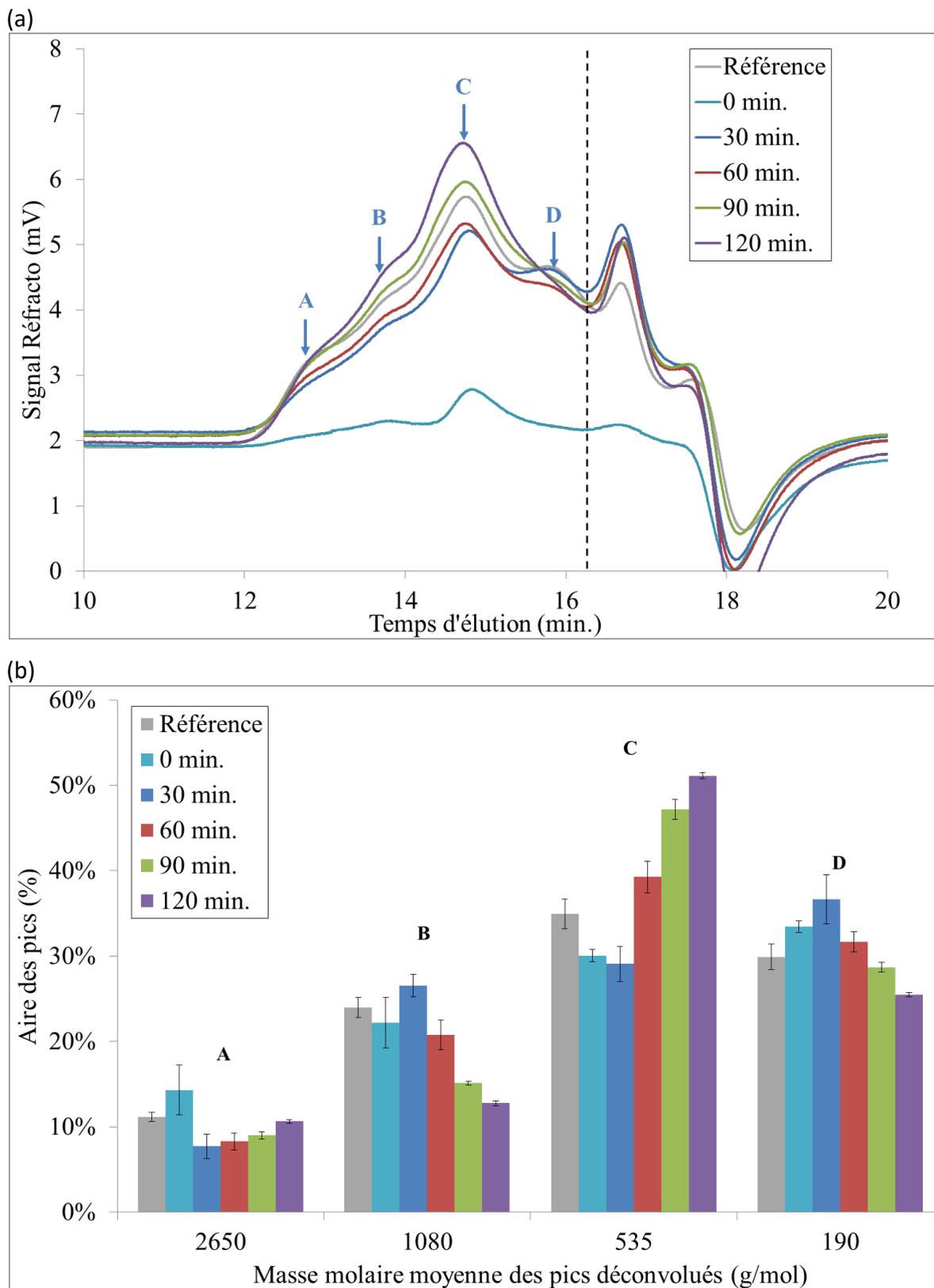


Figure 5-9 : Résultats CES : Courbes d'élutions (a). Les positions des 4 pics déconvolués A, B, C et D observés pour les produits de conversion hydrothermale sont indiquées. Masse molaire et aire relative des pics A, B, C et D pour les différents temps de réaction à 260 °C et refroidissement rapide par trempé

Chapitre 5 : Facteur de sévérité et influence des vitesses de chauffage et refroidissement

Le tableau 5-1 rassemble les données obtenues pour les différentes expériences de liquéfaction selon les trois protocoles. Le premier est celui décrit au chapitre 3, utilisant le four et un refroidissement lent. Le second est le chauffage par induction et refroidissement lent, et le dernier est le chauffage par induction et trempe. Pour ces 3 protocoles, le tableau 5-1, présente l'évolution de la distribution des masses molaires en fonction du temps de réaction. Les flèches indiquent la variation de distribution d'une population plus le temps de réaction augmente. Une flèche horizontale indique que la population ne varie pas en fonction du temps de réaction. Une flèche descendante indique que la population diminue avec le temps de réaction, et enfin, une flèche montante indique que la population augmente avec le temps de réaction.

Lors de l'utilisation du système inductif à la place du système four, les populations A (2650 g/mol), B (1080 g/mol) et C (535 g/mol) possèdent des variations similaires. A contrario, la population D (190 g/mol) qui ne variait pas en fonction du temps de réaction, subit une diminution lors de l'utilisation du système inductif. Ce phénomène est confirmé pour les échantillons obtenus avec le système inductif et la trempe. La population D subit toujours une diminution avec le temps de réaction. De plus, l'utilisation de la chambre de trempe impacte la population A. Pour les deux autres protocoles, au refroidissement lent, la population A ne varie pas en fonction du temps de réaction. Mais pour le protocole au refroidissement rapide, la population A augmente légèrement avec le temps de réaction.

Chapitre 5 : Facteur de sévérité et influence des vitesses de chauffage et refroidissement

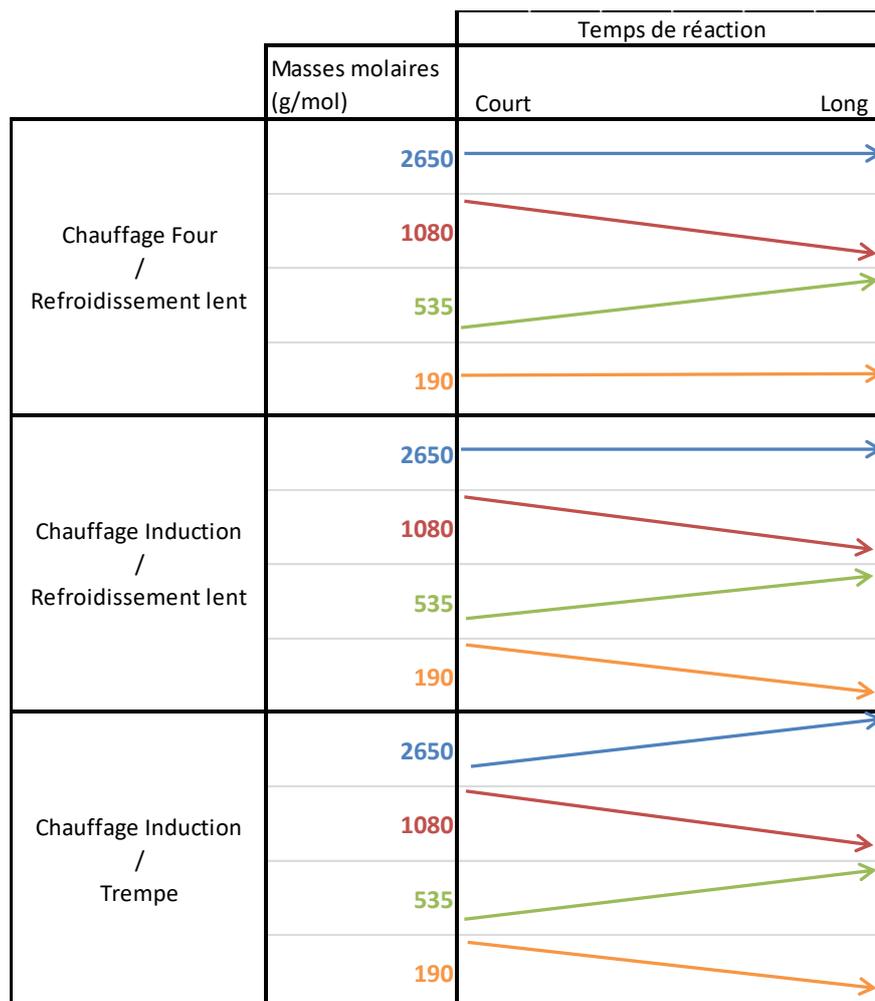


Tableau 5-1 : Variations des distributions de masses molaires déterminées en CES en fonction du temps de réaction, et selon la méthode de chauffage et de refroidissement utilisées

Comme vu au chapitre 3, le signal CES de la référence possède aussi les 4 pics majoritaires, menant aux mêmes populations étudiées ci-dessus. Néanmoins, pour les résultats SEC, il est difficile de rapprocher la référence d'un autre échantillon. Que ce soit pour les échantillons non-trempés (figure 5-8 (b)), ou les échantillons trempés (figure 5-8 (a)), le rapport des populations pour la référence n'est pas similaire à un autre échantillon. La référence est issue d'un chauffage lent en four. Les autres échantillons présentés ici sont issus d'un chauffage rapide par induction. Cette différence de vitesse de chauffe impacte le temps de la phase de chauffe. Un temps de chauffage lent, peut favoriser les réactions préliminaires comme l'hydrolyse et la dépolymérisation. Ces réactions n'ont pas le même degré d'avancement selon le temps de chauffage. Ainsi, lors de l'isotherme, les produits des

Chapitre 5 : Facteur de sévérité et influence des vitesses de chauffage et refroidissement

réactions préliminaires ne sont pas en même quantités, et peuvent donc impacter la distribution de molécules produites lors de la conversion hydrothermale.

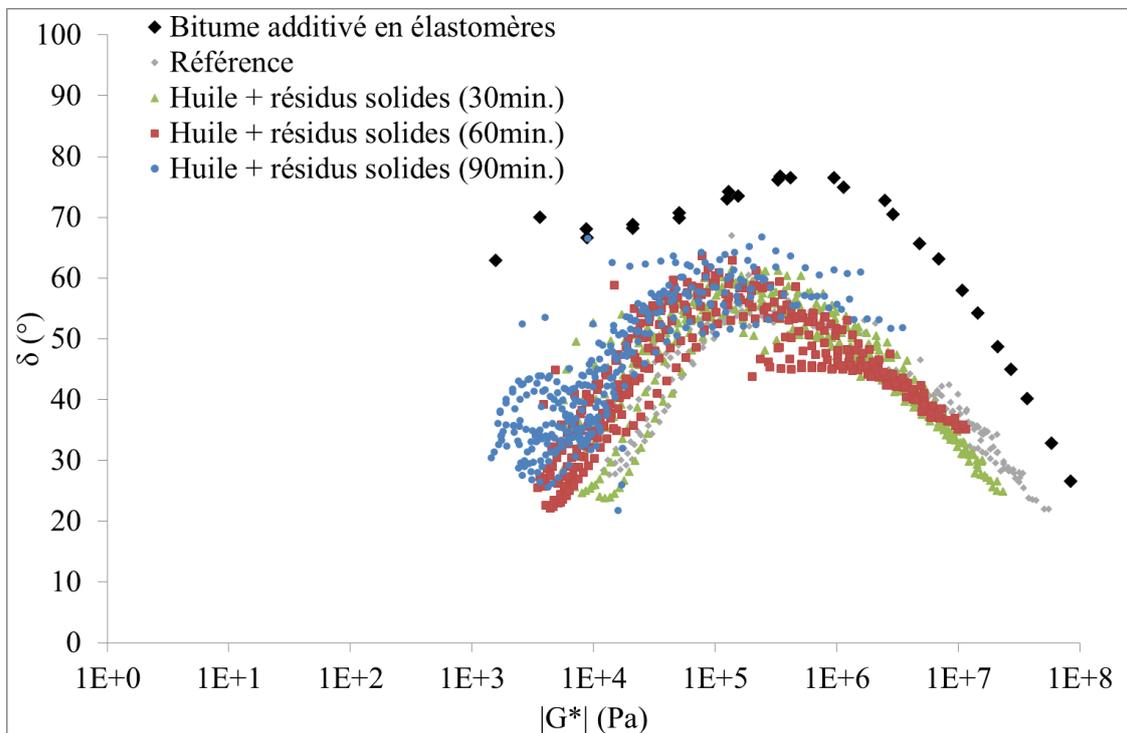
II.3.2) Rhéologie des phases hydrophobes

Les résultats rhéologiques sont présentés en utilisant les courbes de Black (figure 5-10), et les isochrones à 1Hz figure 5-11). Les courbes de Black présentées en figure 5-10 sont similaires à celles obtenues pour les phases hydrophobes du chapitre 3 (figure 3-14 (a)). Toutes les phases hydrophobes ont une forme en forme de cloche, caractéristique des bitumes additivés en élastomères. L'impact du temps de réaction sur la signature de Black est le même pour les deux figures (a) et (b). Plus le temps de réaction augmente, plus le module complexe $|G^*|$ diminue aux basses températures. Visuellement, les basses températures correspondent à la partie droite de la courbe de Black. En effet, plus la température augmente, plus le module $|G^*|$ diminue.

Pour les phases hydrophobes de la figure 5-10 (a), la valeur de $|G^*|$ à 0°C et 1 Hz est de $1,1 \cdot 10^7$ Pa pour un temps de réaction de 30 minutes, contre $8,8 \cdot 10^5$ Pa pour 90 minutes. Pour ces mêmes points, la valeur de l'angle de phase augmente, passant de 31° pour 30 minutes de temps de réaction, à 55° pour 90 minutes. De plus, l'augmentation du temps de réaction déstructure la forme de cloche prévue de la courbe de Black.

Les phases hydrophobes de la figure 5-10 (b) présentent le même comportement. A 0 °C et 1 Hz, la valeur de $|G^*|$ diminue de $1,9 \cdot 10^7$ Pa à $2,2 \cdot 10^6$ Pa pour des temps de réactions respectifs de 30 et 120 minutes. L'angle de phase augmente aussi, variant de 20° à 48°. Ici aussi, une augmentation du temps de réaction déstructure la forme générale de cloche.

(a)



(b)

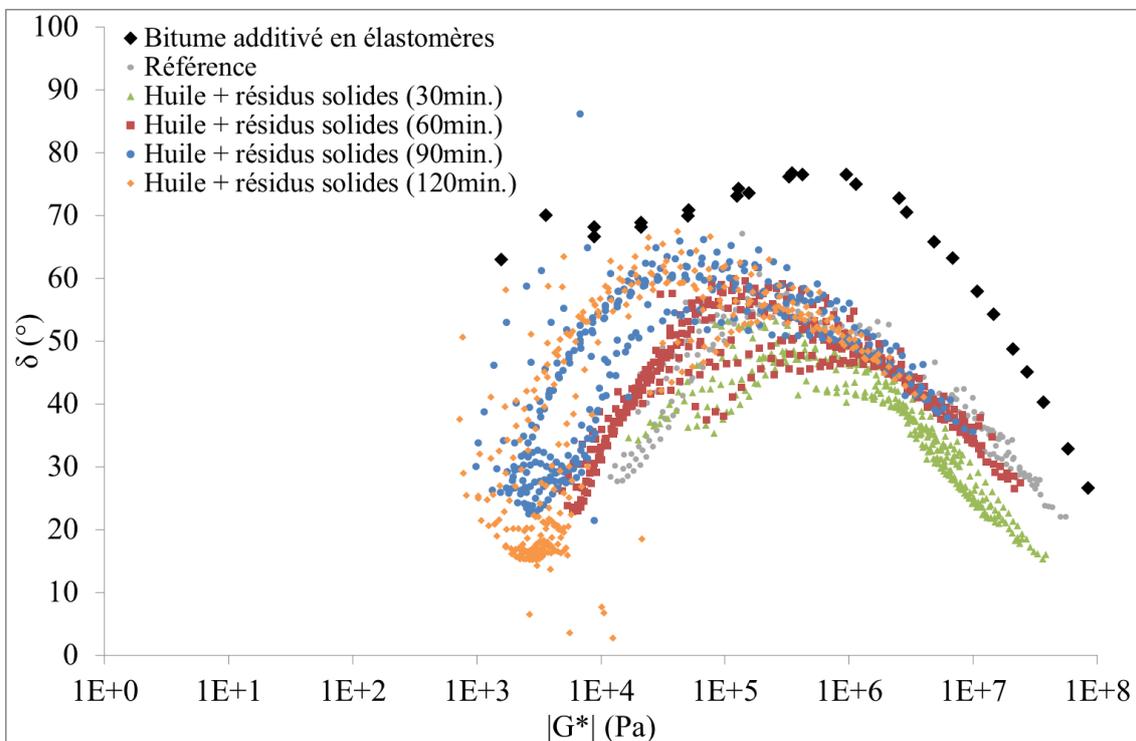


Figure 5-10 : Signature rhéologique des phases hydrophobes viscoélastiques obtenues après liquéfaction hydrothermale de Spirugrass après différents temps de réaction à 260 °C. Diagrammes

Chapitre 5 : Facteur de sévérité et influence des vitesses de chauffage et refroidissement

de Black pour les échantillons obtenus après chauffage par induction, et refroidissement lent (a) et trempe (b). La courbe de Black du bitume additivé en élastomères est tracée pour la comparaison

La continuité d'une courbe de Black traduit de la simplicité thermomécanique du matériau testé. Pour les courts temps de réaction, la courbe de Black est plus continue que celle des longs temps de réaction. Ainsi, les phases hydrophobes obtenues pour les courts temps de réaction sont moins sensibles aux changements de température.

La comparaison entre la figure 5-10 (a) et la figure 5-10 (b) ne semble pas montrer de grandes différences. L'impact de la trempe sur les courbes de Black des phases hydrophobes est donc minime. Afin de voir si la trempe affecte la réponse rhéologique des phases hydrophobes, il est utile d'étudier les courbes isochrones présentées en figure 5-11.

Les figure 5-11 (a) et figure 5-11 (b) présentent des résultats assez similaires. Plus le temps de réaction augmente, plus la valeur de $|G^*|$ diminue, ce qui indique que plus le bio-bitume devient mou. Un léger impact de la trempe est visible pour les basses températures (entre 0 et 20 °C). Les phases hydrophobes trempées sont plus rigides à basses températures que les phases non trempées. Le tableau 5-2 reporte les valeurs du module complexe pour les températures de 0 et 10 °C.

Valeur de $ G^* $ (Pa)	Trempé	Non-trempé
$ G^* $ (Référence, 10°C)	X	$2,0 \cdot 10^7$
$ G^* $ (30min, 0°C)	$2,0 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^7$
$ G^* $ (60min, 0°C)	$1,2 \cdot 10^7$	$4,6 \cdot 10^6$
$ G^* $ (90min, 0°C)	$3,7 \cdot 10^6$	$8,8 \cdot 10^5$
$ G^* $ (30min, 10°C)	$1,0 \cdot 10^7$	$7,7 \cdot 10^6$
$ G^* $ (60min, 10°C)	$6,5 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^6$
$ G^* $ (90min, 10°C)	$1,1 \cdot 10^6$	$9,6 \cdot 10^4$

Tableau 5-2 : Comparatif des modules complexes à basse température pour les phases hydrophobes trempées et non trempées

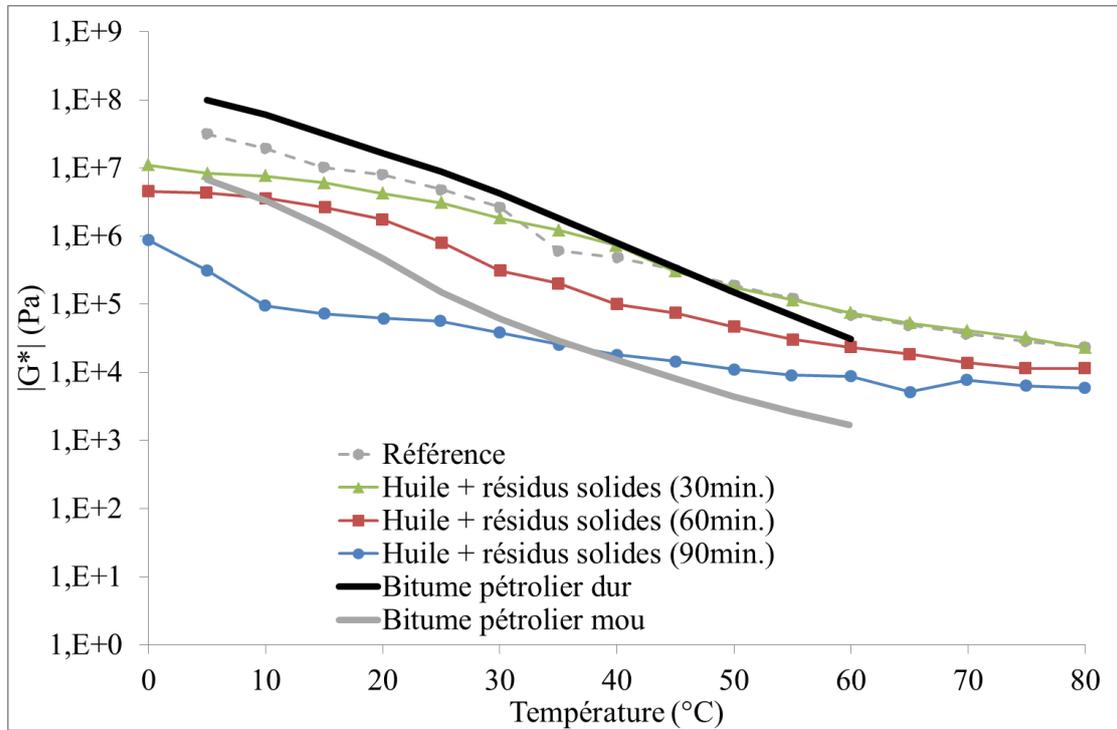
D'un point de vue de la signature rhéologique, certaines phases hydrophobes sont assez similaires aux bitumes pétroliers. Pour les phases hydrophobes trempées et non trempées obtenues après 30 et 60 minutes, la courbe de Black est suffisamment continue, et la courbe isochrone rente dans la gamme des bitumes pétroliers classiques, composée de

Chapitre 5 : Facteur de sévérité et influence des vitesses de chauffage et refroidissement

bitumes durs et mous. Sur les isochrones, les phases hydrophobes ont parfois une valeur de module complexe supérieure à celle du bitume dit « dur », notamment pour les hautes températures. Un bitume pétrolier doit pouvoir être versé sur les granulats lors de l'enrobage, et pour ce faire, il faut que son module complexe soit faible à hautes températures. Le fait que les phases hydrophobes aient un module plus élevé à haute température n'est pas rédhibitoire. Il faudra néanmoins chauffer la phase hydrophobe à une température supérieure pour pouvoir la verser.

L'étude rhéologique de la référence, montre des résultats similaires à l'étude des rendements. En effet, la courbe de Black de la référence est très similaire à l'échantillon obtenu après 30 minutes et refroidissement lent (figure 5-10 (a)). Pour les échantillons trempés (figure 5-10 (b)), la signature rhéologique de la référence peut être assimilée à un intermédiaire aux temps 30 et 60 minutes. Cette tendance est aussi confirmée sur l'étude des isochrones à 1Hz. Sur la figure 5-11 (a)), l'évolution du module complexe en fonction de la température pour la référence est similaire à l'échantillon 30 minutes. Sur la figure 5-11 a)), l'isochrone de la référence est proche de l'échantillon 30 minutes à basses températures, puis proche de l'échantillon 60 minutes à hautes températures.

(a)



(b)

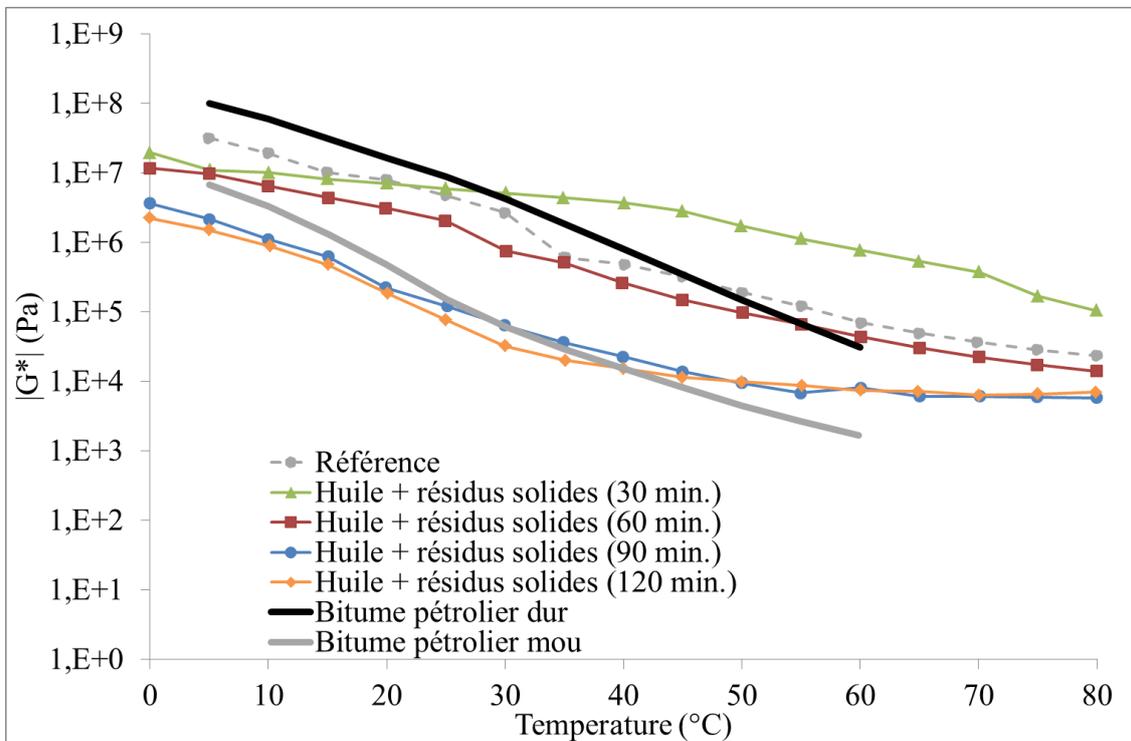


Figure 5-11: Signature rhéologique des phases hydrophobes viscoélastiques obtenues après liquéfaction hydrothermale de Spirugrass après différents temps de réaction à 260 °C. Courbes isochrones pour les échantillons obtenus après chauffage par induction, et refroidissement lent (a) et

Chapitre 5 : Facteur de sévérité et influence des vitesses de chauffage et refroidissement

trempe (b). Les courbes isochrones à 1Hz pour les bitumes pétroliers sont tracées pour la comparaison

Conclusion

L'approfondissement du concept de facteur de sévérité R_0 des procédés de conversion hydrothermale et l'introduction d'un indice de désoxygénation I_0 ont permis d'établir un diagramme permettant de comparer les conditions d'obtention de différents produits par R_0 croissant (et I_0 décroissant) : biochars par HTC, bio bitumes, biocrudes par HTL et produits géologiques (pétroles et pyrobitumes). Une loi empirique permet de relier R_0 et I_0 pour représenter les données expérimentales issues de la littérature avec une précision de +/- 35 %, ce qui est satisfaisant du point de vue qualitatif mais exclue d'utiliser le facteur de sévérité comme critère quantitatif d'optimisation du procédé.

Les résultats expérimentaux obtenus avec les systèmes de chauffage rapide par induction et de trempe, tendent à renforcer cette conclusion.

La vitesse de chauffe n'impacte pas de manière significative la composition, et les propriétés physico-chimiques des produits. D'une manière analogue au chauffage lent par four, un temps de réaction de 0 minute, mène aussi à la formation d'un bio-char, lors du chauffage par induction. La vitesse de refroidissement au contraire, semble impacter fortement les produits obtenus. La première différence se remarque au niveau des résidus solides. Ces derniers n'ont pas pu être extraits des phases hydrophobes obtenues après trempage. De plus, en termes de propriétés rhéologiques, les bio-bitumes trempés sont plus durs (leur module complexe est plus élevé), que leurs homologues non trempés (pour un même temps de réaction). Cependant, du point de vue de la composition chimique, l'analyse CES ne démontre pas un impact important de la trempe.

Chapitre 5 : Facteur de sévérité et influence des vitesses de chauffage et refroidissement

Références :

- [1] C. Jazrawi, « Two-stage hydrothermal liquefaction of a high-protein microalga », *Algal Res.*, vol. 8, p. 15-22, mars 2015.
- [2] K. Y. Park, « Characterized hydrochar of algal biomass for producing solid fuel through hydrothermal carbonization », 2018. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852418303419>. [Consulté le: 08-nov-2019].
- [3] L. Garcia Alba *et al.*, « Hydrothermal Treatment (HTT) of Microalgae: Evaluation of the Process As Conversion Method in an Algae Biorefinery Concept », *Energy Fuels*, vol. 26, n° 1, p. 642-657, janv. 2012.
- [4] J. Marin-Batista, « Valorization of microalgal biomass by hydrothermal carbonization and anaerobic digestion », 2019. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852418316481?via%3Dihub>. [Consulté le: 08-nov-2019].
- [5] H. Liu, « Hydrothermal carbonization of natural microalgae containing a high ash », 2019. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236119303709>. [Consulté le: 08-nov-2019].
- [6] D. Hietala, « A quantitative kinetic model for the fast and isothermal hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp. », *Bioresour. Technol.*, vol. 214, p. 102-111, août 2016.
- [7] C. Gai, Y. Zhang, W.-T. Chen, P. Zhang, et Y. Dong, « An investigation of reaction pathways of hydrothermal liquefaction using *Chlorella pyrenoidosa* and *Spirulina platensis* », *Energy Convers. Manag.*, vol. 96, n° Supplement C, p. 330-339, mai 2015.
- [8] U. Jena, « Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis* », *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n° 10, p. 6221-6229, mai 2011.
- [9] S. M. Heilmann *et al.*, « Hydrothermal carbonization of microalgae », *Biomass Bioenergy*, vol. 34, n° 6, p. 875-882, juin 2010.
- [10] H. Li *et al.*, « Conversion efficiency and oil quality of low-lipid high-protein and high-lipid low-protein microalgae via hydrothermal liquefaction. », *Bioresour. Technol.*, vol. 154, p. 322-329, févr. 2014.
- [11] X. Tang, « Element and chemical compounds transfer in bio-crude from hydrothermal liquefaction of microalgae », 05-sept-2019. Disponible sur: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26700753>. [Consulté le: 05-sept-2019].
- [12] Y. Hu, S. Feng, Z. Yuan, C. C. Xu, et A. Bassi, « Investigation of aqueous phase recycling for improving bio-crude oil yield in hydrothermal liquefaction of algae », *Bioresour. Technol.*, vol. 239, p. 151-159, sept. 2017.
- [13] T. Minowa, « Oil production from algal cells of *Dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction », *Fuel*, vol. 74, n° 12, p. 1735-1738, déc. 1995.
- [14] V. The Ky, « A general reaction network and kinetic model of the hydrothermal liquefaction of microalgae *Tetraselmis* sp. », *Bioresour. Technol.*, vol. 241, p. 610-619, oct. 2017.
- [15] P. J. Valdez *et al.*, « A general kinetic model for the hydrothermal liquefaction of microalgae », 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.013>
- [16] L. Ramirez, « Production de bio-carburants de 3eme generation ». 2014. Université de Lyon.
- [17] W.-T. Chen *et al.*, « Hydrothermal liquefaction of mixed-culture algal biomass from wastewater treatment system into bio-crude oil », 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.111>
- [18] W. Song, « Bio-oil production from hydrothermal liquefaction of waste Cyanophyta biomass: Influence of process variables and their interactions on the product distributions », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, n° 31, p. 20361-20374, août 2017.

Chapitre 5 : Facteur de sévérité et influence des vitesses de chauffage et refroidissement

- [19] R. Shakya *et al.*, « Influence of biochemical composition during hydrothermal liquefaction of algae on product yields and fuel properties », *Bioresour. Technol.*, vol. 243, p. 1112-1120, nov. 2017.
- [20] L. Sheng, « Prediction model of biocrude yield and nitrogen heterocyclic compounds analysis by hydrothermal liquefaction of microalgae with model compounds », *Bioresour. Technol.*, vol. 247, p. 14-20, janv. 2018.
- [21] J. L. Faeth, P. J. Valdez, et P. E. Savage, « Fast Hydrothermal Liquefaction of Nannochloropsis sp. To Produce Biocrude », *Energy Fuels*, vol. 27, n° 3, p. 1391-1398, mars 2013.
- [22] D. Barreiro, « Assessing microalgae biorefinery routes for the production of biofuels via hydrothermal liquefaction », *Bioresour. Technol.*, vol. 174, p. 256-265, déc. 2014.
- [23] S. Leow, J. R. Witter, D. R. Vardon, B. K. Sharma, J. S. Guest, et T. J. Strathmann, « Prediction of microalgae hydrothermal liquefaction products from feedstock biochemical composition », *Green Chem.*, vol. 17, n° 6, p. 3584-3599, juin 2015.
- [24] D. R. Vardon *et al.*, « Chemical properties of biocrude oil from the hydrothermal liquefaction of Spirulina algae, swine manure, and digested anaerobic sludge », *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n° 17, p. 8295-8303, sept. 2011.
- [25] D. R. Vardon, B. K. Sharma, G. V. Blazina, K. Rajagopalan, et T. J. Strathmann, « Thermochemical conversion of raw and defatted algal biomass via hydrothermal liquefaction and slow pyrolysis », *Bioresour. Technol.*, vol. 109, p. 178-187, avr. 2012.
- [26] F. Cheng *et al.*, « Hydrothermal liquefaction of high- and low-lipid algae: Bio-crude oil chemistry », *Appl. Energy*, vol. 206, p. 278-292, nov. 2017.
- [27] Z. Zhu, « Hydrothermal liquefaction of barley straw to bio-crude oil: Effects of reaction temperature and aqueous phase recirculation », *Appl. Energy*, vol. 137, p. 183-192, janv. 2015.
- [28] P. Valdez, « A reaction network for the hydrothermal liquefaction of Nannochloropsis sp. », *Algal Res.*, vol. 2, n° 4, p. 416-425, oct. 2013.
- [29] F. Cheng, « Hydrothermal liquefaction of high- and low-lipid algae: Bio-crude oil chemistry », *Appl. Energy*, vol. 206, p. 278-292, nov. 2017.
- [30] P. J. Valdez, J. G. Dickinson, et P. E. Savage, « Characterization of Product Fractions from Hydrothermal Liquefaction of Nannochloropsis sp. and the Influence of Solvents », *Energy Fuels*, vol. 25, n° 7, p. 3235-3243, juill. 2011.
- [31] A. Mort, « Mécanismes de formation et évolution des pyrobitumes dans les réservoirs pétroliers : cas naturels et approches expérimentales. » 2004. Thèse Université d'Orléans
- [32] R. Bounaceur, *Modélisation cinétique de l'évolution thermique des pétroles dans les gisements*. Vandoeuvre-les-Nancy. 2001. Thèse Institut national polytechnique de Lyon
- [33] Audo Mariane, « Évaluation du potentiel rhéologique d'huiles issues de microalgues pour des applications en tant que matériaux de substitution aux bitumes ». oct-2013. Thèse Université de Nantes
- [34] Laura Garcia Alba, « Hydrothermal Treatment (HTT) of microalgae Evaluation of the process as conversion method in an algae biorefinery concept ». *Energy & fuels*, nov-2011.
- [35] P. R. Craddock, T. V. Le Doan, K. Bake, M. Polyakov, A. M. Charsky, et A. E. Pomerantz, « Evolution of Kerogen and Bitumen during Thermal Maturation via Semi-Open Pyrolysis Investigated by Infrared Spectroscopy », *Energy Fuels*, vol. 29, n° 4, p. 2197-2210, avr. 2015.
- [36] C. Tian, B. Li, Z. Liu, Y. Zhang, et H. Lu, « Hydrothermal liquefaction for algal biorefinery: A critical review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, n° Supplement C, p. 933-950, oct. 2014.
- [37] S. Guo, X. Dong, C. Zhu, Y. Han, et Z. Wang, « A simple modeling approach for characteristics analysis of hydrothermal liquefaction products from low-lipid aquatic plants », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 125, n° Supplement C, p. 394-400, oct. 2017.
- [38] F. Behar, S. Derenne, et C. Largeau, « Closed pyrolyses of the isoprenoid algaenan of *Botryococcus braunii*, L race: geochemical implications for derived kerogens », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 59, n° 14, p. 2983-2997, juill. 1999

Conclusion générale

L'étude de la littérature sur les procédés de carbonisation hydrothermale (HTC typiquement à des températures inférieures à 250 °C) et de liquéfaction hydrothermale (HTL, à des températures plus élevées) appliqués aux micro-algues a permis d'aborder la problématique de la production de bio-bitumes avec un certain recul. Ainsi, certains enjeux plus généraux ont pu être abordés, concernant notamment le traitement de la biomasse par ces procédés en voie humide pour la production de bio-crude ou de bio-char.

Un développement a été fait sur des dispositifs basés sur un réacteur instrumenté et contrôlé thermiquement, et une méthodologie permettant la détermination expérimentale de l'enthalpie de la réaction de conversion hydrothermale pour une biomasse de composition complexe. (Les expériences de calorimétrie différentielle à balayage effectuées en parallèle sur des échantillons de quelques milligrammes semblent confirmer que cette méthode est inadaptée). Dans le cas des résidus industriels de Spiruline utilisés comme biomasse modèle pour cette étude, les valeurs de quelques MJ/kg de biomasse sèche obtenues sont cohérentes avec les rares données disponibles dans la littérature. L'approche développée pourrait être utilisée pour d'autres biomasses dans des travaux futurs afin de pallier à ce manque d'information sur les enthalpies de réaction en HTC et HTL. Ce réacteur instrumenté permet en outre de suivre la réaction à travers les signaux de température et de pression, dont la stabilisation permet de détecter la fin de la réaction et le calcul d'un degré d'avancement au cours du temps.

Parallèlement, il a été possible d'établir un diagramme reliant par une loi empirique le facteur de sévérité R_0 du procédé, à l'évolution d'un indice de désoxygénation I_0 basée sur l'évolution du rapport Oxygène/Carbone avant et après conversion hydrothermale. Ce diagramme permet de situer les procédés HTC et HTL par rapport aux processus géologiques de formation du pétrole et des pyrobitumes dont ils s'inspirent. Cependant, les processus géologiques se caractérisent par des valeurs de R_0 et I_0 impossibles à atteindre en réacteur dans un temps de réaction raisonnable. Cela a permis de relativiser l'analogie avec le processus géologique.

L'étude expérimentale menée sur le procédé de référence décrit dans la littérature (consistant à chauffer et refroidir lentement le réacteur avant et après l'isotherme à 260°C) a

Conclusion générale

par ailleurs permis de proposer un modèle qualitatif du processus de formation du bio-bitume. Une première phase de HTC conduisant à un bio-char pendant le chauffage, suivi d'une phase de HTL durant laquelle le bio-char est progressivement transformé en huile. Le mélange huile/résidu solide ainsi obtenu passe d'un comportement rhéologique de type bitume après 60 minutes à un comportement de type bio-crude pour les temps longs.

L'influence des résidus solides sur la rhéologie du bio-bitume a ensuite été mise en évidence. En présence de résidus solides, le bio-bitume possède une signature similaire à celle des bitumes modifiés par des élastomères. En revanche, lorsqu'ils sont éliminés par filtration, la signature rhéologique du bio-bitume se rapproche de celle d'un bitume pétrolier. Dans les deux cas, il a été possible d'établir une courbe maîtresse en appliquant le principe d'équivalence temps-température par une méthode mathématique développée pour les bitumes pétroliers. Si la capacité du bio-bitume à cristalliser à froid rend difficile la modélisation de son comportement par la loi de William Landel et Ferry, il a par contre été montré que l'augmentation de viscosité aux hautes fréquences en présence des particules solides est bien décrite par une loi de type Krieger et Doherty pour une fraction volumique proche de la fraction massique de résidus solides effectivement mesurée. En termes de composition, cette phase solide est très différente des asphaltènes du bitume pétrolier, avec une teneur importante en minéraux d'après les taux de cendre mesurés. Cela pose donc la question de l'influence possible du milieu de culture des micro-algues sur les propriétés rhéologiques du bio-bitume.

Le développement d'un système de chauffage rapide par induction et de trempe par jet air/eau ouvre des perspectives intéressantes pour l'étude de différentes biomasses. En effet, ils sont utilisables avec des réacteurs de taille variable, comme celui utilisé pour cette étude, mais aussi plus petits dans le cas de biomasses microalgales disponibles en plus faible quantité, pour étudier l'impact de différentes souches et conditions de culture sur les propriétés des bio-bitumes obtenus. Néanmoins, leur utilisation dans cette étude a finalement apporté de nouvelles questions sur le processus de formation du bio-bitume. L'impact d'un chauffage ou d'un refroidissement rapide (pour une valeur globale du facteur de sévérité variant peu) se révèle déterminant pour les propriétés rhéologiques avec vraisemblablement une modification de la phase solide qui n'a pas pu être séparée de la phase huileuse pour les échantillons trempés. Ces questions sont notamment importantes

Conclusion générale

dans la perspective du développement d'un procédé de conversion hydrothermale continu, dont les rares exemples décrits dans la littérature mettent en jeu des changements de température relativement rapides.

Annexes

Annexes du chapitre 1 : Etat de l'art

Liste des annexes :

Annexe 1-1 : L'algoculture

Annexe 1-1 : L'Algoculture

La Spiruline se développe naturellement dans les cours d'eau et lacs salins, en utilisant le principe de photosynthèse. Il faut donc à la Spiruline de l'eau de la lumière, une source de chaleur et tous les éléments chimiques nécessaires à la vie organique. En tant que plante, elle consomme du CO₂ pour produire du dioxygène. Cependant, pour une industrialisation de la production de Spiruline, certains paramètres doivent être maîtrisés.

L'accès à la lumière peut être fourni par le soleil, mais la culture devient dépendante des cycles diurnes [1]. Il est donc possible de remplacer l'ensoleillement solaire par une lumière artificielle pour une production en continu. Outre les dépenses électriques, l'exposition à une lumière artificielle doit être contrôlée [2]. Une trop faible exposition ne permet pas de survivre du processus de photosynthèse, et la Spiruline doit alors appliquer un processus de respiration à l'obscurité. Une trop forte exposition à la lumière inhibe la vitesse de photosynthèse, car la cellule n'arrive pas à absorber la totalité de l'énergie lumineuse, c'est la photo-inhibition. Entre ces deux taux de luminosité se trouve la « lumière de saturation » pour laquelle l'activité photosynthétique reste constante.

La température de l'eau et son pH sont deux grandeurs importantes pour la croissance de la Spiruline [2], [3]. La température de l'eau doit être comprise entre 20 et 40°C, avec une valeur optimale pour 37 °C. Au-delà de 40 °C, la Spiruline meurt en quelques heures. En dessous de 20 °C, la croissance est stoppée, mais la Spiruline survit. Il lui est d'ailleurs possible de survivre à une atmosphère froide (-5 °C), mais ce sont les rapides variations de température qui lui sont fatales. De manière analogue, le pH doit être contrôlé, et doit être alcalin. Un pH situé entre 8 et 11 convient, et l'optimum semble être 9,5.

Le dioxyde de carbone est l'élément principal de l'alimentation de la Spiruline. Le CO₂ présent dans l'air peut suffire pour développer une culture de Spiruline, mais n'est pas optimal [3]. Afin de maximiser le développement, il est possible de faire barboter du gaz carbonique directement dans le milieu de culture [1] ou bien en faisant faire de petites vaguelettes à la surface du bassin [3]. Ces techniques augmentent la surface de contact entre la Spiruline et le gaz CO₂. Cependant, le CO₂ peut aussi venir d'autres sources que le gaz carbonique. Il est envisageable de fournir à la Spiruline le CO₂ via des carbonates dissouts dans le milieu de culture. Le bicarbonate de sodium permet à la fois de fournir le

CO₂ et d'augmenter la salinité du milieu. Il faut donc prévoir, en cas d'utilisation prolongée, des purges afin que la salinité n'augmente pas trop. D'autres sources comme le sucre et l'urée peuvent aussi être utilisées, avec des avantages non négligeables [3].

Enfin, l'agitation du bassin permet de bien répartir la lumière entre les cellules, mais aussi de favoriser les échanges gazeux [2]. Il est recommandé d'agiter le bassin légèrement, et de manière continue. Néanmoins, une agitation trop intense est préjudiciable, car elle peut faire apparaître de la mousse, et déstructurer les cellules.

Lors de la culture de microalgues, il est important de bien maîtriser ces paramètres. Pour une culture sous conditions opératoires optimales, la composition de la microalgue change. Il semblerait que les courts temps de culture favorisent la formation de protéines, les temps intermédiaires la formation de carbohydrates, et les temps longs la formation de lipides [4]. Cependant il est aussi possible de jouer sur certains paramètres, comme l'accès à la lumière ou quantité de nutriments. En appliquant certaines carences, il est possible de stresser la microalgue, pour l'obliger à former de plus grandes réserves lipidiques. C'est une technique assez recherchée notamment pour la production de bio-carburants, ou la quantité de lipides de la microalgue est une donnée importante. En prenant en compte toutes ces données, diverses méthodes de culture ont pu voir le jour. Deux systèmes de production sont en concurrence, les systèmes ouverts comme les bassins ou « open raceways » et les systèmes fermés comme les bioréacteurs ou photobioréacteurs.

Les systèmes ouverts (figure 1) sont les plus simples à mettre en œuvre et peuvent être mis en place facilement dans les fermes artisanales. Ce sont des boucles (« raceways ») peu profondes, qui font circuler l'eau de culture au moyen d'une roue à aube. Les systèmes ouverts comportent de nombreux avantages, comme l'exposition à la lumière du soleil, le faible coût d'investissement, et la facilité d'entretien. Néanmoins, les microalgues à produire doivent être assez résistantes du fait d'une culture extérieure. En effet, les conditions de culture comme la température, la luminosité, la pluie et l'évaporation, ne peuvent être contrôlées. De plus, la pollution du bassin par des agents extérieurs est l'un des plus gros problèmes.



Figure 1 : Open raceway de l'entreprise Algosource Technologies pour la production de Spiruline

Les systèmes fermés comme les photobioréacteurs permettent de s'affranchir de la pollution extérieure, et de contrôler les conditions expérimentales, pour que des souches de microalgues moins résistantes puissent être cultivées. Pour les photobioréacteurs tubulaires ou à colonne verticale, le principe est de contrôler le milieu de culture en lui fournissant, un barbotage de CO₂ par le bas du tube, et de la lumière par la paroi verticale du tube. Les photobioréacteurs peuvent permettre une récolte en continue de la microalgue. La Spiruline peut aussi être cultivée dans des photobioréacteurs, mais préférentiellement dans des tubulaires, pour éviter que des bords puissent endommager la structure de la Spiruline. Ces réacteurs sont beaucoup plus chers à l'investissement, et demandent beaucoup plus d'entretien que les systèmes ouverts, mais ils sont tout de même préférés lors de la culture de microalgue à grande échelle. La figure 2 montre un photobioréacteur tubulaire de la société Varicon aqua avant et pendant la culture de microalgues.



Figure 2 : Photobioréacteurs tubulaires Phyco-Flow™ vide (à gauche) et rempli de microalgues (à droite) [5].

Annexe chapitre 1

Une fois les microalgues bien développées dans le système de culture vient le moment de la récolte. La récolte constitue un défi à part entière à cause de la taille des organismes à récolter. En effet, au vu de la taille microscopique des microalgues, les techniques classiques de récolte sont difficiles à mettre en place. Il existe néanmoins des techniques de récolte, mais elles varient en fonction de la taille de l'espèce de microalgue, de la concentration en algue, de l'humidité finale souhaitée de la microalgue, et enfin de la consommation énergétique du procédé [1]. La technique de récolte doit bien être choisie, car elle représente entre 20 et 30 % de la consommation énergétique totale du procédé de culture de la microalgue [6], [7]. Les techniques générales les plus utilisées sont la floculation/gravitation, la flottaison, les procédés électriques, la filtration et la centrifugation [1], [7]. Enfin une nouvelle technique, la séparation magnétique, est encore à l'étude [8]. La Table 1 liste les avantages et inconvénients des différentes techniques citées. En vue d'une industrialisation de culture de microalgue, il est tout à fait envisageable d'effectuer plusieurs techniques de récolte en série, afin de maximiser le rendement et/ou de minimiser l'humidité totale de la pâte finale.

<u>Méthode de récolte</u>	<u>Avantages</u>	<u>Désavantages</u>
Floculation/Gravitation	<ul style="list-style-type: none"> -Rapide et facile à mettre en œuvre -Traite de gros volume -Applicable à de nombreuses souches de microalgue. -Pas de détérioration de la cellule 	<ul style="list-style-type: none"> -Prix des agents flocculants -Dépend du pH de la solution -Agent flocculant dans la pâte récoltée -Possibilité de contamination minérale ou microbienne
Flottaison	<ul style="list-style-type: none"> -Traite de gros volume -Minimise les coûts et l'espace de mise en œuvre -Rapidité du procédé 	<ul style="list-style-type: none"> -Utilisation de surfactants

Annexe chapitre 1

Procédés électriques	<ul style="list-style-type: none"> -Applicable à toutes les espèces de microalgues -Pas d'utilisation de produits chimiques 	<ul style="list-style-type: none"> -Contamination métallique due aux électrodes -Coût énergétique et des installations élevé
Filtration	<ul style="list-style-type: none"> -Bon rendement -Minimise les coûts des installations -Pas de produits chimiques -Réutilisation de l'eau possible -Elimine les débris de la pâte -Pas de détérioration de la cellule 	<ul style="list-style-type: none"> -Procédé lent -Ne convient pas aux petites algues -Consommation énergétique importante -Colmatage rapide des filtres
Centrifugation	<ul style="list-style-type: none"> -Rapide et efficace -Bon rendement -Applicable à toutes les espèces de microalgues -Pas d'utilisation de produits chimiques 	<ul style="list-style-type: none"> -Installations et consommation d'énergie très coûteuse -Coûts des opérations de maintenance -Destruction des cellules possible -Peu rentable pour de gros volumes
Séparation magnétique	<ul style="list-style-type: none"> -Bon rendement -Ne dépend pas du pH de la solution -Réutilisation de l'eau possible 	<ul style="list-style-type: none"> -Coût des particules nano-métallique -Coût des installations

Table 1 : Récapitulatif des avantages et désavantages des différentes techniques de récolte (adapté de [7], [8])

Références :

- [1] M. Audo, « Evaluation du potentiel rhéologique d'huiles issues de microalgues pour des applications en tant que matériaux de substitution aux bitumes », oct. 2013.
- [2] N. Niangoran, « Optimisaion de la culture de la Spiruline en milieu contrôlé éclairage et estimation de la biomasse ». 2017.
- [3] L. Escarfail, « Etat de l'art sur la Spiruline », *calameo.com*, 2017. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.calameo.com/books/002916736ab42e08081f9>. [Consulté le: 12-déc-2019].
- [4] S. Leow, J. R. Witter, D. R. Vardon, B. K. Sharma, J. S. Guest, et T. J. Strathmann, « Prediction of microalgae hydrothermal liquefaction products from feedstock biochemical composition », *Green Chem.*, vol. 17, n° 6, p. 3584-3599, juin 2015.
- [5] « Varicon Aqua - Algal photobioreactor design and aquaculture supply specialists », *Varicon Aqua - Algal photobioreactor design and aquaculture supply specialists*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.variconaqu.com/>. [Consulté le: 16-déc-2019].
- [6] S.-G. Kim, A. Choi, C.-Y. Ahn, C.-S. Park, Y.-H. Park, et H.-M. Oh, « Harvesting of *Spirulina platensis* by cellular flotation and growth stage determination », *Lett. Appl. Microbiol.*, vol. 40, n° 3, p. 190-194, mars 2005.
- [7] G. Singh, « Microalgae harvesting techniques: A review », *J. Environ. Manage.*, vol. 217, p. 499-508, juill. 2018.
- [8] N. Omar, « Mass harvesting of marine microalgae using different techniques », *Food Bioprod. Process.*, vol. 112, p. 169-184, nov. 2018.

Annexes du chapitre 2 : Méthodologie et développement expérimentaux

Liste des annexes :

Annexe 2-1 : Protocole de mesure ATG

Annexe 2-2 : Détermination du taux de lipides (Folch et Bligh&Dyer)

Annexe 2-3 : Détermination du taux de protéines (Lowry)

Annexe 2-4 : Détermination du taux de carbohydrates (Dubois)

Annexe 2-5 : Protocole d'analyse élémentaire

Annexe 2-6 : Présentation de la pièce de maintien isolante

Annexe 2-7 : Présentation des réacteurs Swagelok

Annexe chapitre 2

Annexe 2-1 : Protocole de mesure ATG

La teneur en cendres a été mesurée par analyse thermogravimétrique. Une machine TGA appartus (STA 449 Netzsch) a été utilisée pour chauffer les échantillons d'environ 25 mg. Le cycle de température appliqué est le suivant :

- Chauffage de 25 °C à 600 °C à 10 °C/min sous atmosphère N₂
- Isotherme à 600 °C pendant 1 h sous atmosphère O₂

Après ce cycle de température, la masse de l'échantillon reste stable et détermine le taux de cendres. La figure 1 présente un exemple de courbe ATG obtenue pour la détermination du taux de cendres de la biomasse utilisée (Spirugrass).

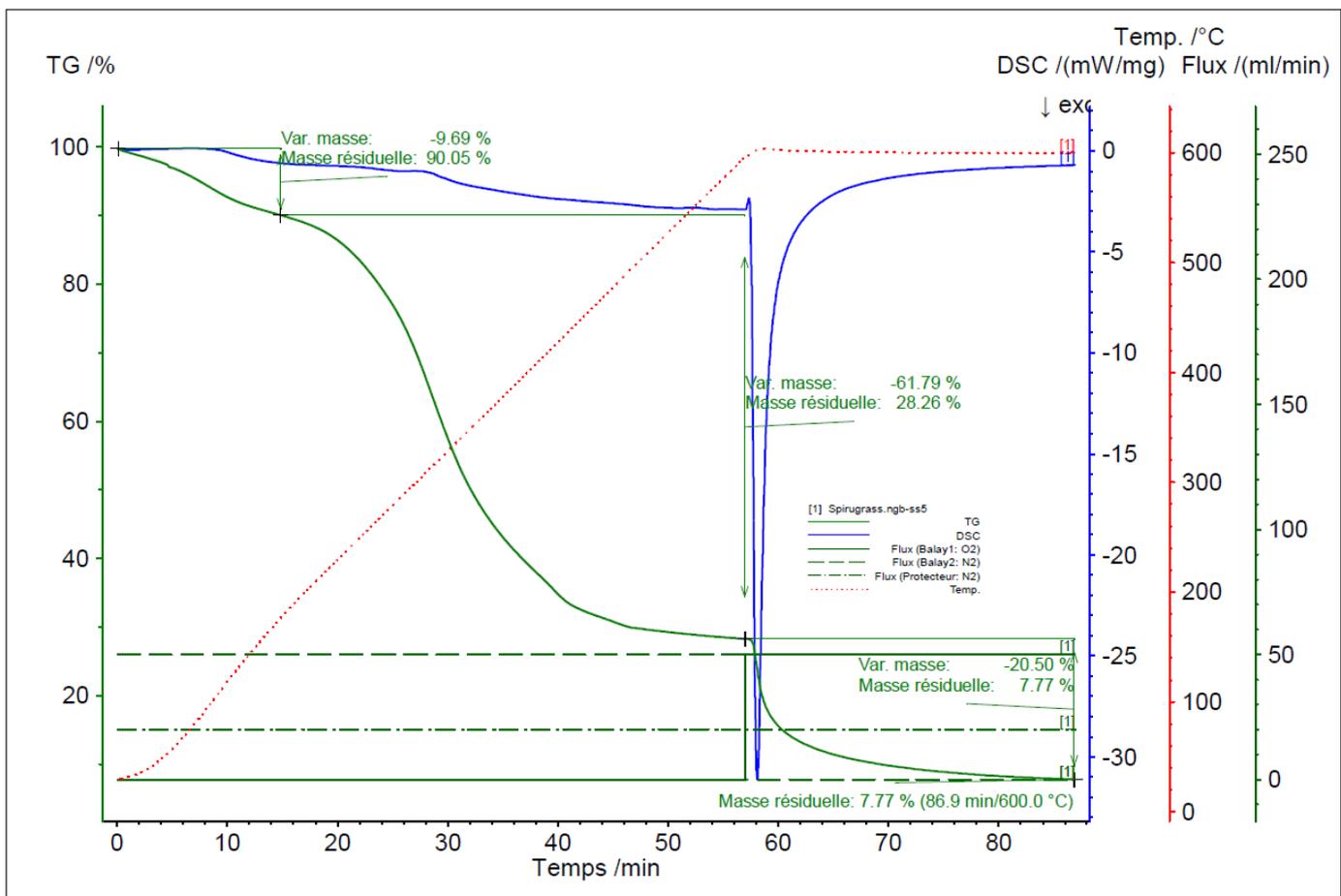


Figure 1 : Courbe ATG de la Spirugrass

Annexe chapitre 2

Sur la figure 1, la courbe rouge représente la température de l'échantillon, la courbe verte représente la perte de masse en pourcentage. Une fois le cycle de température terminé, à 90min environ, la courbe verte se stabilise vers la valeur de 7,77% de masse résiduelle.

Annexe 2-2 : Détermination du taux de lipides (Folch et Bligh&Dyer)

L'extraction Bligh and Dyer est une méthode d'extraction lipidique qui se fait à froid. Cela permet d'éviter de dénaturer l'échantillon. Cette extraction s'effectue en deux étapes, la première consiste à mettre dans un ballon de 250 mL, 10 g de résidus de microalgues et 90 mL d'un mélange de solvant CHCl_3 / MeOH 2/1 v/v et de laisser sous agitation pendant 24 h. Une filtration par millipore avec un filtre de 0,22 μm est suivie par la mise à l'étuve du solide et l'évaporation du filtrat. La seconde étape consiste à placer à nouveau dans un ballon de 250 mL le solide séché et de l'extraire à nouveau avec un mélange de solvant CHCl_3 / MeOH 1/2 v/v. La suite du protocole est le même.

Annexe 2-3 : Détermination du taux de protéines (Lowry)

Le dosage des protéines repose sur l'utilisation du kit BCA (acide bicinchoninique, sigma 71285-M) dont l'usage permet la détermination de la concentration en protéines (en équivalent BSA (Bovin Serum Albumin) de manière quantitative. En effet, en condition alcaline, les protéines et le cuivre vont former un complexe suivi d'une réduction de l'ion cuivrique (Cu^{2+}) en ion cuivreux (Cu^+). La quantité de protéines est alors proportionnelle à la réaction de réduction. Cette réduction est rendue possible grâce aux liaisons peptidiques mais aussi grâce à la présence de cystéine, cystine, tryptophane et de tyrosine. En condition alcalines, les ions cuivreux forment un complexe bleu-pourpre avec le BCA (Bicinchoninic Acid) qui permet de suivre sa formation à l'aide d'un spectrophotomètre à 562 nm.

Annexe 2-4 : Détermination du taux de carbohydrates (Dubois)

Le dosage des carbohydrates selon la méthode de Dubois consiste en un dosage colorimétrique utilisant les solutions suivantes :

- Acide sulfurique (99 %)
- Phénol (50 g/L)
- Solution étalon de glucose (0,1 g/L)

Dans un premiers temps l'échantillon est mis en présence d'acide sulfurique ce qui engendre l'hydrolyse des polysaccharides en monosaccharides. Après hydrolyse, les oses libres se réarrangent pour former des furfurals (dans le cas des pentoses) ou des hydroxyméthylfurfurals (dans le cas des hexoses). La condensation de ces composés avec le phénol se caractérise par l'apparition d'une coloration jaune permettant la quantification des sucres totaux via le suivi de l'absorbance à 483 nm. Un étalonnage externe (standard de glucose) permet de déterminer les concentrations obtenues en équivalent glucose. Le dosage par la méthode de Dubois est sensible à la présence de nitrate, il est donc impératif d'éliminer ce sel avant le dosage. Afin de doser les sucres totaux une simple centrifugation suffit à éliminer le surnageant contenant les sels. Dans le cas du dosage des RPS par la méthode de Dubois une étape de diafiltration est réalisée. La diafiltration des RPS est réalisée avec une cellule Amicon en utilisant une membrane présentant un seuil de coupure de 10 kDa. Le procédé s'effectue sous pression (2 bars) fixé par un flux d'azote (afin d'éviter la dégradation des produits filtrés). Une fois l'échantillon préparé (avec une dilution appropriée), 0,5 mL de ce dernier est ajouté à 0,5 mL de solution de phénol (50 g.L-1) puis est ajouté 1,5 mL d'acide sulfurique. Après 10 minutes d'hydrolyse à température ambiante, homogénéiser le mélange avec un agitateur de type vortex pendant 10 secondes puis incubé les échantillons au bain-marie pendant 30 minutes à 35 °C. Après lecture des absorbances à 483 nm, la concentration finale est exprimée en équivalent glucose par étalonnage externe.

Annexe 2-5 : Protocole d'analyse élémentaire

La composition en carbone (C), hydrogène (H), azote (N) et soufre (S) a été mesurée grâce à un ThermoScientific FLASH 2000 Series CHNS Analyser (échantillons chauffés jusqu'à

1050 °C sous atmosphère O₂). Le carbone, l'hydrogène, l'azote et le soufre sont alors respectivement oxydés sous forme de dioxyde de carbone, d'eau, de dioxyde d'azote et de dioxyde de soufre. Ces différents gaz, après séparation sur colonne chromatographique et détection par conductibilité thermique, peuvent alors être quantifiés, permettant ainsi de déterminer les teneurs massiques de chaque élément au sein de l'échantillon. Le taux effectif de C, H, N et S de la phase organique a été calculé en prenant en compte le taux de cendre (inorganique).

Le taux d'oxygène fut estimé par différence pour atteindre les 100% ($O\% = 100 - C\% - H\% - N\% - S\%$).

Annexe 2-6 : Présentation de la pièce de maintien isolante

Dans le cadre des expériences de détermination de l'enthalpie de réaction de liquéfaction hydrothermale, la pièce de maintien initialement fournie par le constructeur (figure 2) a été remplacée. Cette pièce n'était pas isolante, et conduisait la chaleur de manière trop importante. De plus, elle n'était pas instrumentée, et donc les pertes thermiques ne pouvaient être estimées et/ou calculées.



Figure 2 : Pièce de maintien fournie par le constructeur

Annexe chapitre 2

Ainsi, une nouvelle pièce de maintien a été confectionnée (figure 3), en matériau isolant. Cette pièce, en plus de moins conduire la chaleur, a été instrumentée avec 18 thermocouples, afin de pouvoir établir un profil de température au sein de cette pièce de maintien. La figure 4 représente la position des 18 thermocouples dans la pièce de maintien isolante. Les thermocouples numéro 9 à 14 sont à fleur de l'extrémité de la pièce. Ainsi, lorsque le réacteur instrumenté repose sur la pièce de maintien, les thermocouples 9 à 14 enregistrent une température de contact entre la pièce de maintien et le réacteur. La figure 5 présente le réacteur instrumenté sur la nouvelle pièce de maintien isolante.

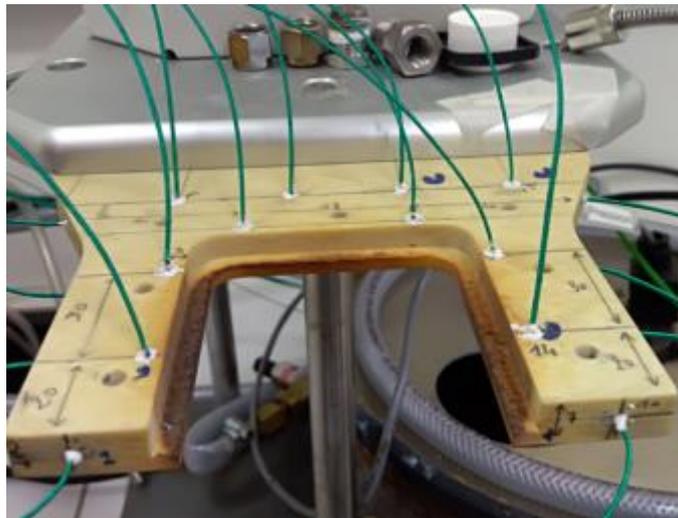


Figure 3 : Pièce isolante de maintien instrumentée de 18 thermocouples

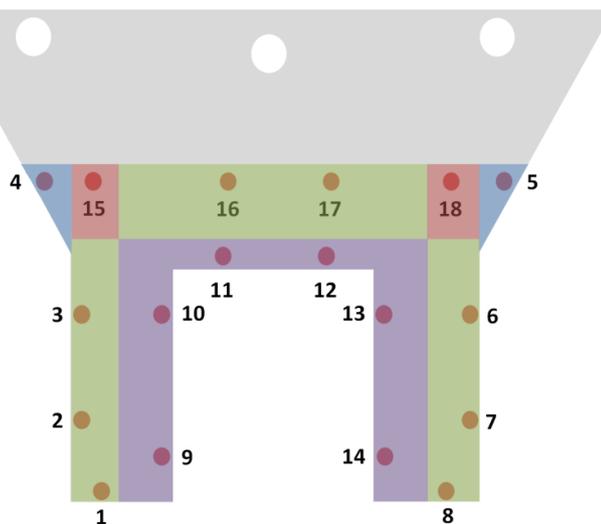


Figure 4 : Schéma de l'instrumentation de la pièce isolante de maintien



Figure 5 : Réacteur instrumenté sur pièce de maintien isolante

Annexe 2-7 : Présentation des réacteurs Swagelok

Le Swagelok (Swagelok, France) constitue la seconde échelle d'étude de la liquéfaction hydrothermale. C'est un petit réacteur formé d'un tube mâle SS-16-VCR-6-DM et de deux raccords femelles SS-16-VCR-CP comme illustré sur la figure 6. Deux joints SS-16-VCR-2 à usage unique assure l'étanchéité lors de la fermeture du réacteur.



Figure 6 : Réacteur Swagelok ouvert (à gauche) et fermé (à droite)

C'est un réacteur de 30 mL, non agité qui permet de réaliser des liquéfactions hydrothermales avec une quantité moindre de matière. Les expériences en Swagelok nécessitent 3 g de biomasse pour 12 mL d'eau osmosée. Par leur petite taille, les Swagelok peuvent être chauffés grâce au procédé par induction. De plus, pour les expériences où une trempe est requise, le Swagelok est immergé dans un bain d'eau froide. Cependant, comme le réacteur Swagelok est hermétique, aucun thermocouple de régulation n'est à l'intérieur du réacteur. La régulation sera assurée par un thermocouple sur la surface extérieure du Swagelok.

La figure 7 représente la chauffe et le refroidissement du Swagelok par induction. Le Swagelok étant de plus petites dimensions, le chauffage par induction peut se faire à plus forte puissance, et donc à vitesse de chauffe plus élevée. Le réacteur Swagelok atteint les 260 °C en 10 min. Bien que la régulation se fasse via un thermocouple présent sur une face extérieure, il est à noter que la température externe du Swagelok reste stable à 260 °C. Lors d'essais de trempe, le réacteur Swagelok fut plongé dans un bain d'eau froide agité. La température de la face extérieure du Swagelok atteint les 50 °C en 3-4 minutes. Même s'il s'agit d'une température externe, l'hypothèse d'un refroidissement très rapide de la matière dans le réacteur est validée.

Les réacteurs Swagelok ont permis de faire des premières analyses rhéologiques, en réduisant les quantités de matières nécessaires. La figure 8 présente les résultats rhéologiques des bio-bitumes obtenus en réacteur instrumenté et en Swagelok, selon des conditions opératoires en tous points identiques. La seule différence vient de l'agitation, présente dans le réacteur, et non dans le Swagelok. Les courbes de Black de deux bio-bitumes obtenus sont similaires, ainsi que leur isochrones. Les réacteurs Swagelok permettent donc de tester une biomasse quelconque, afin de savoir si le produit obtenu possède les caractéristiques rhéologiques d'un bitume classique. De par les petites quantités utilisées, le Swagelok peut donc s'avérer utile, lorsque plusieurs souches de micro-algues sont cultivées, et que les quantités produites sont faibles.

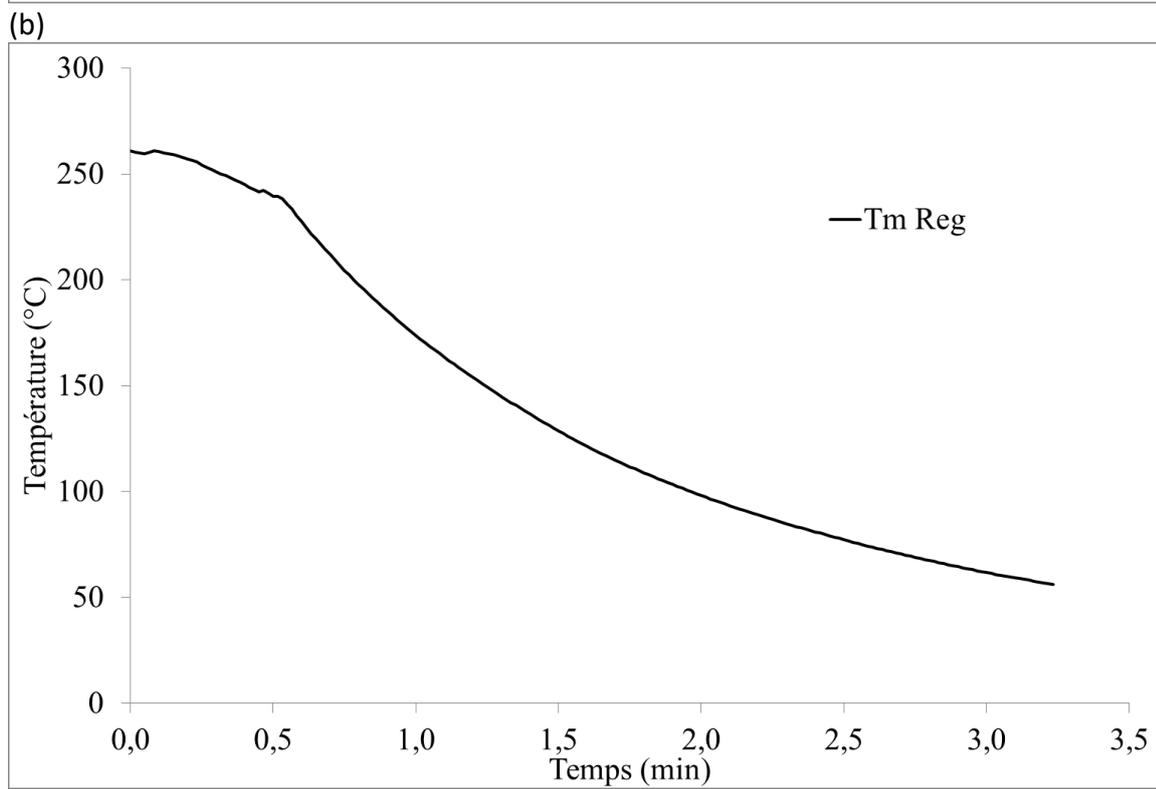
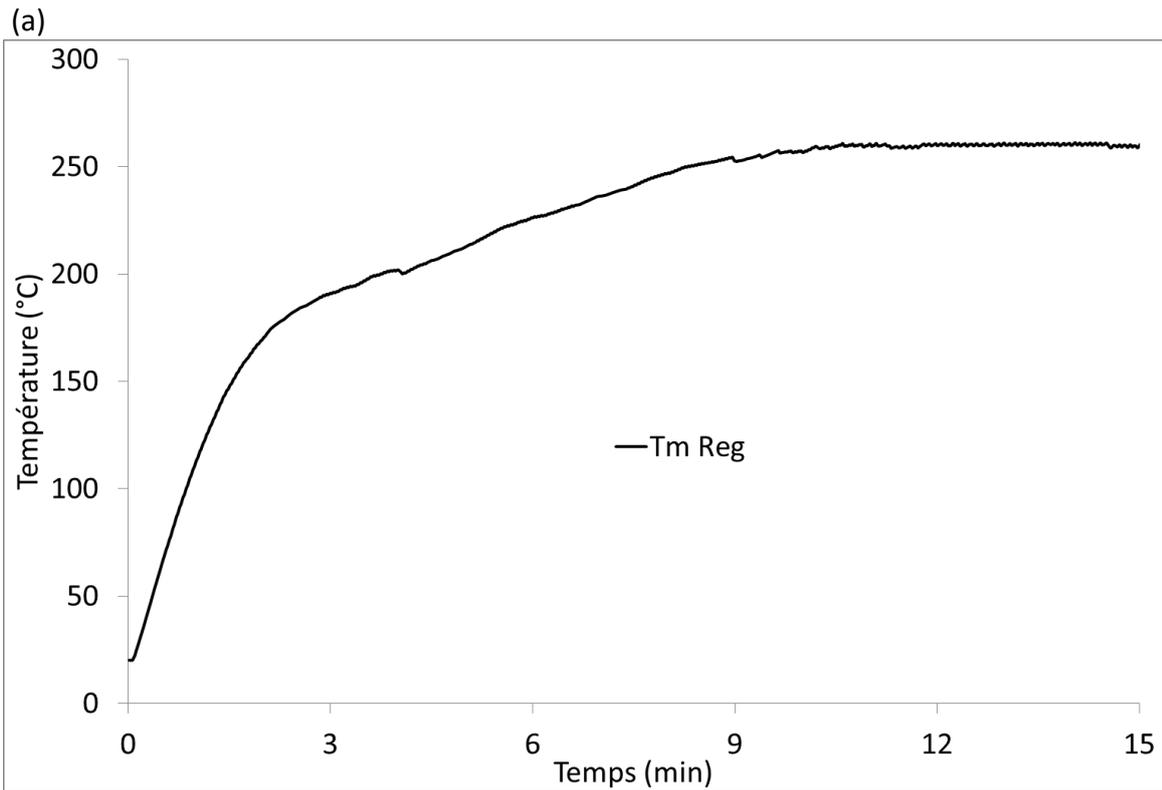


Figure 7 : Performance de chauffage du réacteur Swagelok (a) et de refroidissement (b)

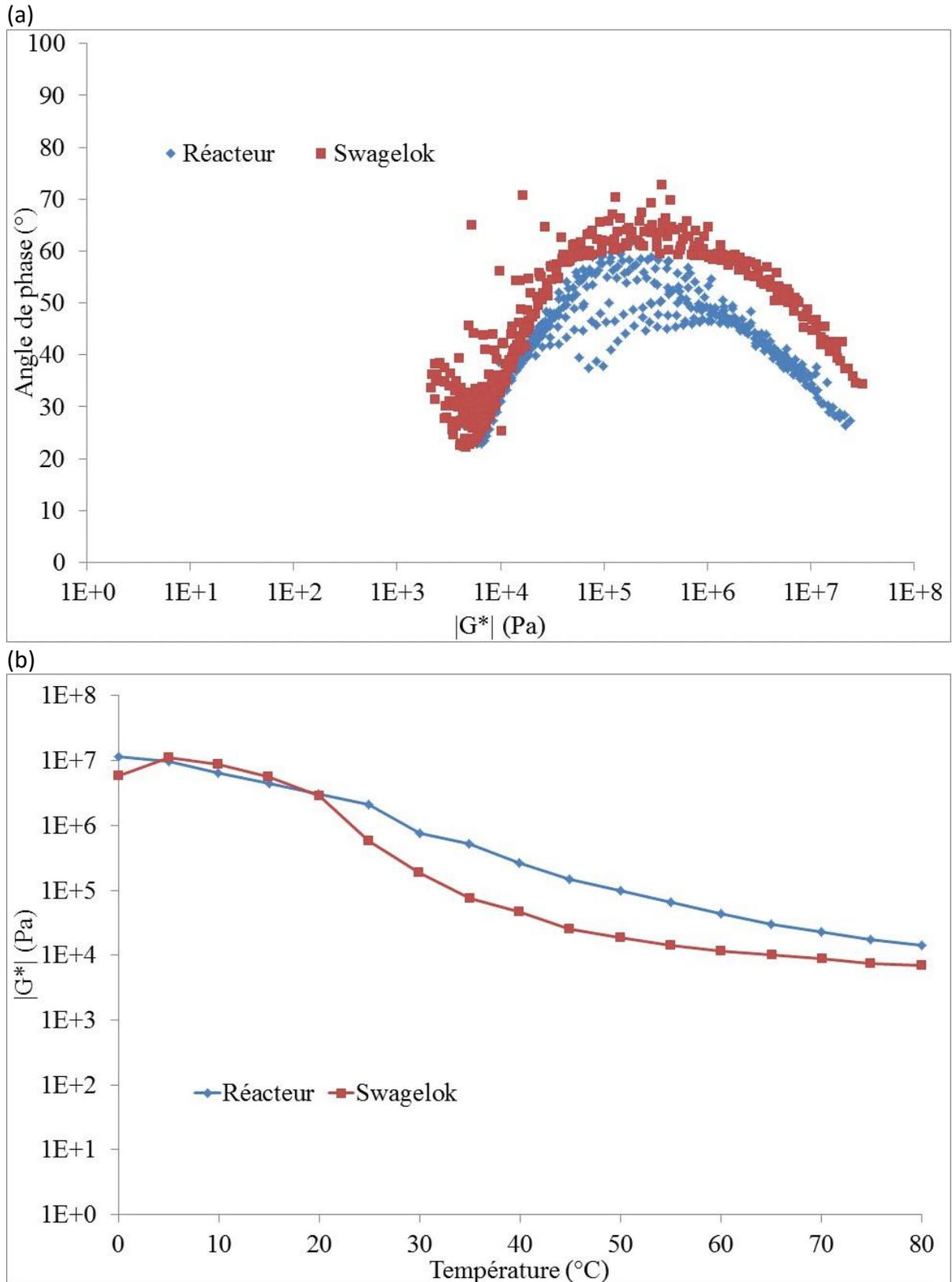


Figure 8 : Propriétés rhéologiques des bio-bitumes obtenus en réacteur et en Swagelok. Courbes de Black (a) et isochrones (b)

Annexe du chapitre 4 : Thermocinétique du procédé de conversion hydrothermale

Liste des annexes :

Annexe 4-1 : Présentation de la méthode de calcul du bilan thermique

Annexe 4-2 : Partie explicative du bilan thermique

Annexe 4-3 : Amélioration de la détermination de l'énergie consommée

Annexe 4-4 : Utilisation d'une plaque de maintien isolante

Annexe 4-1 : Présentation de la méthode de calcul du bilan thermique

La méthode explicitée dans cette annexe est de réaliser le bilan énergétique du système constitué du réacteur et du four lors d'un cycle. Pour cela l'énergie électrique utilisée pour chauffer et maintenir en température l'ensemble a été mesurée. Une instrumentation a été mise en place pour déterminer les flux de chaleur échangés sur les frontières du réacteur et du four. Les échanges thermiques entre l'ensemble du réacteur et du four avec l'environnement lors du cycle, ont été mesurés ou estimés. Le bilan énergétique permet d'estimer une énergie de transformation produite ou absorbée dans le matériau inséré dans le réacteur.

Pour le calcul de la chaleur de réaction, le bilan thermique du système instrumenté a été réalisé grâce à l'équation suivante :

$$\int_{t_1}^{t_2} P_{elec}(t) dt - \int_{T_1}^{T_2} \sum_i m_i C p_i(T, P) dT - \int_{t_1}^{t_2} \sum_j S_j \varphi_j(t) dt - \int_{t_1}^{t_2} \sum_k S_k \varphi_k(t) dt - \int_{t_1}^{t_2} \sum_u S_u \varphi_u(t) dt = \Delta H_{réaction}$$

Avec : t le temps, T la température, i l'indice des matériaux, n l'indice du temps, j, k et u les indices des surfaces des frontières du système.

Le premier terme correspond à l'énergie consommée par le système. Le second terme à l'énergie sensible des matériaux. Le troisième terme correspond aux énergies échangées aux frontières et déterminées à l'aide des mesures obtenues avec les capteurs de flux. Le quatrième correspond à l'énergie échangée par conduction de la chaleur (estimation théorique en utilisant les mesures des températures), et le cinquième terme correspond à l'énergie échangée par convection de la chaleur (estimations théoriques en utilisant les mesures des températures).

Les masses m_i nécessaires au calcul de la quantité d'énergie sensible sont :

- La masse métallique du réacteur, partie haute
- La masse métallique du réacteur, partie basse
- La masse métallique des mors
- La masse d'eau
- La masse de biomasse

Annexe chapitre 4

Les capacités calorifiques associées sont :

- La capacité calorifique de l'acier inoxydable (réacteur)
- La capacité calorifique de l'eau en fonction de la température de la phase aqueuse
- La capacité calorifique de la biomasse (mesure DSC)
- La capacité calorifique équivalente pour le four

Les capacités calorifiques associées sont fonction de la température et de la pression. Ainsi, à chaque instant, les valeurs de température et de pression permettent de recalculer ces capacités. Pour l'eau sous forme liquide et gazeuse, les données de masse volumique et de chaleur latente de vaporisation sont données dans le tableau 1 suivant [1] :

Pression (bar)	Température (°C)	Chaleur latente (kJ/kg)	ρ eau (kg/m ³)	ρ vapeur (kg/m ³)
1,013	100	2257	958	0,5977
1,5	111,4	2226	950	0,8628
2	120,2	2201	943	1,129
4	143,6	2133	923	2,163
6	158,8	2085	908	3,17
8	170,4	2046	897	4,162
10	179,9	2013	887	5,147
14	195	1958	870	7,106
18	207,1	1910	856	9,065
25	223,9	1839	835	12,51
30	233,8	1794	822	15,01
35	242,5	1752	810	17,54
40	250,3	1713	799	20,1
45	257,4	1675	788	22,71
50	263,9	1640	778	25,36
55	269,9	1605	768	28,07
60	275,6	1571	758	30,83
65	280,8	1538	738	33,65
70	285,8	1506	740	36,53
80	295	1443	742	42,51

Tableau 1 : Valeurs de masses volumiques et chaleur latente de l'eau sous pression

Il est ainsi possible de suivre l'évolution de ces différentes grandeurs en fonction de la température et/ou de la pression, comme présentée sur la figure 1.

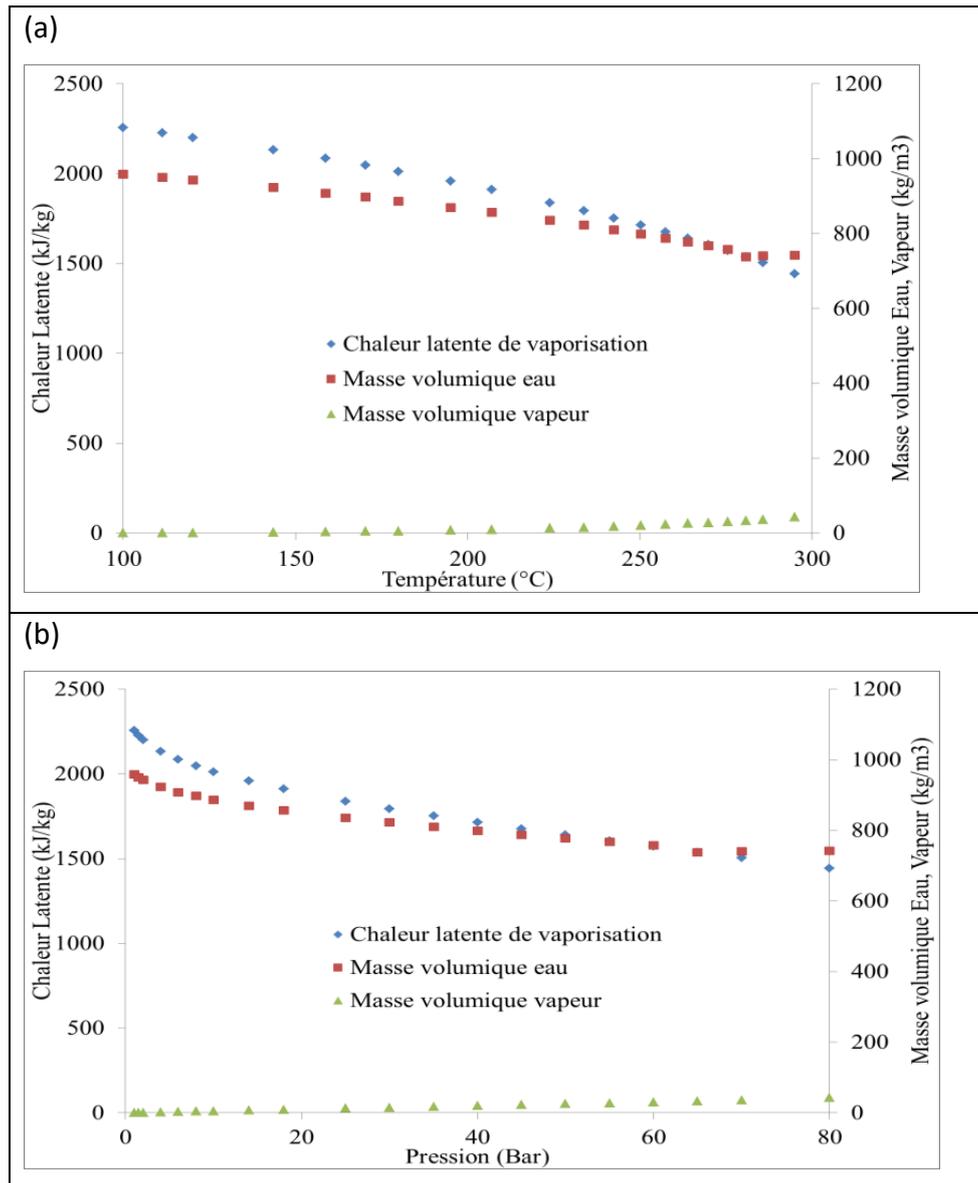


Figure 1 : Masses volumiques et chaleur latente de vaporisation de l'eau, en fonction de la température (a) et de la pression (b)

Pour la détermination de la capacité calorifique de l'eau, les données utilisées sont disponibles dans la référence 1.

Le corps du réacteur est fabriqué en Inconel (nuance 617), les propriétés utilisées sont :

Conductivité thermique : $12-15 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Masse volumique : $8250-8450 \text{ kg m}^{-3}$

Capacité calorifique : $400-440 \text{ J k}^{-1} \text{ Kg}^{-1}$

La plaque de maintien du réacteur avec le bâti est fabriquée en alliage d'aluminium (nuance 2017), les propriétés utilisées sont :

Conductivité thermique : $135-146 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Annexe chapitre 4

Masse volumique : 2782-2810 kg m⁻³

Capacité calorifique : 963-1002 J K⁻¹ Kg⁻¹

Les différents échanges de chaleur sont calculés en prenant en compte les surfaces d'échange des différentes pièces. Pour l'énergie transmise à l'air (\sum_j), les flux ont été mesurés par des fluxmètres Captec.

Pour l'énergie transmise par conduction de la chaleur (\sum_k), la loi de Fourier a été appliquée sur les tubes métalliques sortant de la tête du réacteur. Il y a 7 tubes au total représentés sur la figure 2. Afin de déterminer par le calcul le flux de perte par conduction de la chaleur sur l'ensemble des tubes, les mesures de températures effectuées sur deux tubes sont utilisées.

- Tube de mesure de pression (1)
- Tube du peigne de thermocouples (2)
- Tube de disque de rupture (3)
- Tube de thermocouple constructeur (4)
- Tube arrivée d'eau pour serpentin de refroidissement (5)
- Tube sortie d'eau pour serpentin de refroidissement (6)
- Axe d'agitation (7)

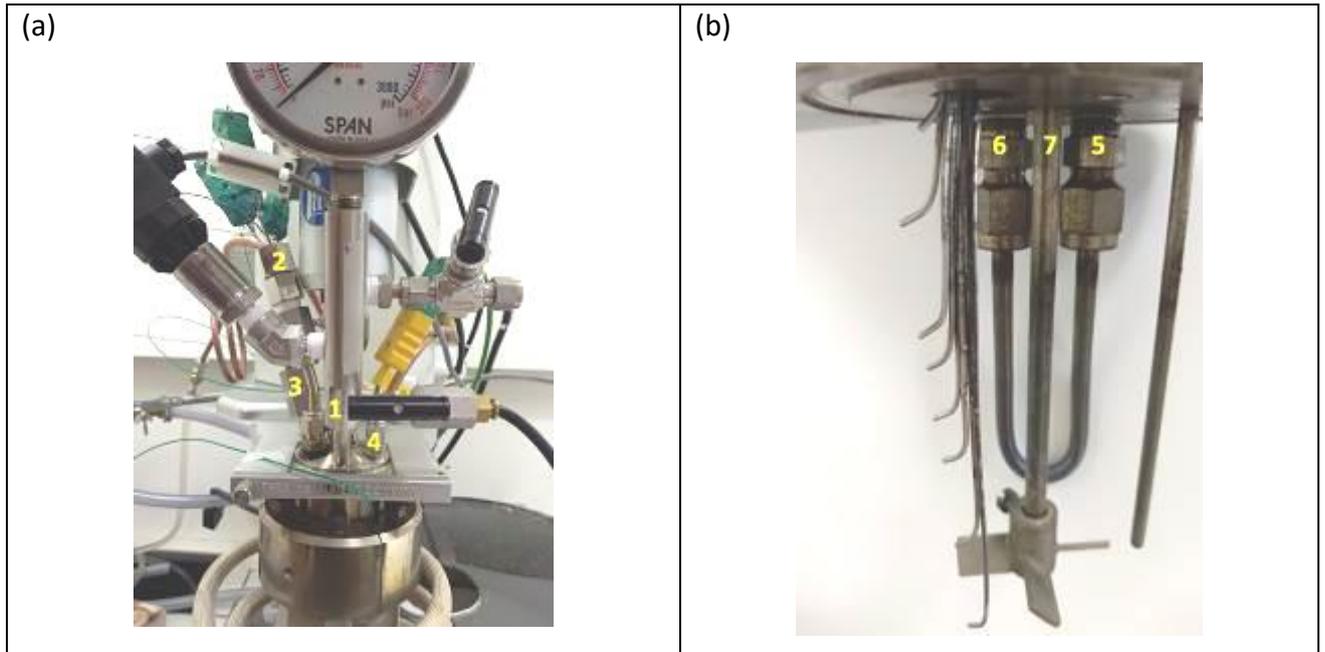


Figure 2 : Tubes métalliques pris en compte dans le calcul de la conduction de la chaleur. Vue de la tête du réacteur (a) et de l'intérieur du réacteur (b)

Pour l'énergie transmise par convection estimée (\sum_u), l'estimation a été réalisée en utilisant des lois d'échange par convection naturelle entre l'air et le montage expérimental sur les surfaces non instrumentées avec des capteurs de flux de chaleur [ref : 2].

En considérant que l'évolution des températures du système soient suffisamment lentes, il est possible de supposer que les échanges de chaleur peuvent être modélisés par des expressions en considérant le régime thermique comme quasi-permanent. Les expressions des calculs des flux de chaleur sont données par :

Flux de chaleur mesurés

$$\Phi(t)_{latéral\ four} = \frac{\varphi(t)_2 + \varphi(t)_3 + \varphi(t)_4}{3} * h * \pi D$$

$$\Phi(t)_{bas\ four} = \varphi(t)_1 * \pi \frac{D^2}{4}$$

$$\Phi(t)_{couronne\ four} = \varphi(t)_5 * \frac{\pi}{4} (D^2 - d^2)$$

$$\Phi(t)_{latéral\ mors} = \varphi(t)_6 * \pi D' h'$$

Flux de chaleur calculés

$$\Phi(t)_{haut\ mors\ estimation} = h_{haut} * \left[\frac{\pi}{4} (D'^2 - d^2) \right] * [T_6 - \overline{T_{ext\ 2,3}}]$$

$$\text{Avec } h_{haut} = 1,32 * \left(\frac{\bar{T} - T_{air}}{R} \right)^{0,25}$$

$$\Phi(t)_{bas\ mors\ estimation} = h_{bas} * \left[\frac{\pi}{4} (D'^2 - d^2) \right] * [T_6 - \overline{T_{ext\ 2,3}}]$$

$$\text{Avec } h_{haut} = 0,66 * \left(\frac{\bar{T} - T_{air}}{R} \right)^{0,25}$$

$$\Phi_{tube\ pression} = \lambda_{inox} * S_{tube} * \frac{(T_1 - T_2)}{e_p}$$

$$\Phi_{tube\ gaz} = \lambda_{inox} * S_{tube} * \frac{(T_3 - T_4)}{e_{gaz}}$$

$$\Phi_{tube\ rot} = \Phi_{tube\ pression} * (\text{Section équivalente})$$

$$\Phi(t)_{support\ haut} = \varphi(t)_7 * S_{haut}$$

$$\Phi(t)_{support\ bas} = \varphi(t)_8 * S_{bas}$$

$$\Phi(t)_{support\ latéral} = h_{latéral} * S_{latéral} * (\bar{T} - \overline{T_{ext}})$$

$$\text{Avec } h_{latéral} = 1,42 * \left(\frac{\bar{T} - T_{air}}{H} \right)^{0,25}$$

Annexe chapitre 4

Annexe 4-2 : Partie explicative d'un bilan thermique

Le bilan thermique a été appliqué à l'expérience avec de l'eau seule, et à l'expérience avec de l'eau et de la biomasse. Ces deux expériences ont été faites avec le four non isolé. Pour l'expérience avec de la biomasse, la pression se stabilise après 350 minutes. Ce temps a donc été pris comme fin de réaction, et sert aux différents calculs de consommation énergétique, et de flux de chaleur. Le tableau 2 présente les différentes valeurs d'énergie pour les deux expériences citées. La dernière ligne du tableau est la différence entre l'énergie consommée et l'énergie calculée. En théorie, cette différence devrait être nulle pour l'expérience avec l'eau (Par hypothèse, l'eau reste globalement à l'état liquide au cours du cycle). Pour l'expérience avec de la biomasse, une différence non nulle peut s'interpréter comme une énergie de réaction. Néanmoins, le fait que cette différence ne soit pas nulle pour l'expérience avec de l'eau seule, indique qu'il est difficile d'estimer correctement les pertes thermiques.

Dans ce tableau, et pour chaque expérience, la valeur de l'énergie échangée ou stockée est donnée en MJ et en pourcentage par rapport au total de l'énergie consommée.

Calculs des énergies liées au flux mesurés (MJ)	Expérience eau seule		Expérience eau + biomasse	
	(MJ / %)		(MJ / %)	
Energie consommée	5,403		3,170	
Energie surface latérale du four	1,266	23,3	0,853	26,9
Energie couronne four	0,059	1,0	0,018	0,6
Energie surface inférieure four	0,378	7,0	0,247	7,8
Energie surface mors métallique	0,830	15,4	0,733	23,2
Energie tiges supérieures	0,034	0,6	0,025	0,8
Energie plaque de maintien	1.991	36,9	0,149	4,7
Energie stockée	0,850	15,7	0,734	23,1
Energie de transformation = Energie consommée – Energies échangées et stockées	-0,052	0,10	-0,409	12,9

Tableau 2 : Energies mises en jeu lors des expériences avec de l'eau seule, et lors de liquéfaction hydrothermale pour le réacteur non isolé

Annexe chapitre 4

Pour l'expérience avec la biomasse, l'estimation de l'énergie de transformation totale est :

$$\Delta H_{\text{réaction}} = -0,409 \text{ MJ (Réaction exothermique)}$$

On obtient une énergie de transformation de la biomasse, pour une masse d'algue de 0,04275 kg :

$$\Delta H_{\text{réaction}} = -9.57 \text{ MJ/Kg}$$

Annexe 4-3 : Amélioration de la détermination de l'énergie consommée

Afin d'affiner encore plus cette estimation de chaleur de réaction, l'acquisition ampérométrique du système de chauffage a été améliorée. En effet, la détermination de la puissance consommée se fait en intégrant le signal ampérométrique sur la totalité de l'expérience, puis en le multipliant par la tension. Pendant la phase de régulation, le signal ampérométrique oscille entre les valeurs 0 (pas de chauffage) et 2A (chauffage). Or, les oscillations ne sont pas immédiates, et la façon dont le signal oscille peut apporter des biais d'intégration. La figure 3 présente le signal ampérométrique lors de la phase de régulation, pour la série d'expériences en réacteur non isolé. Pour cette série d'expérience, la fréquence d'acquisition de l'ampérage était fixée à 1 mesure toutes les secondes.

Dans le but de mieux estimer la puissance consommée, l'acquisition du signal ampérométrique a été améliorée, pour passer d'une mesure toutes les secondes, à une mesure toutes les 50 millisecondes (valeur limite pour ce système de mesure). La figure 4 présente le signal ampérométrique obtenu grâce à cette nouvelle fréquence d'acquisition. La fréquence d'acquisition de 50ms sera utilisée pour les expériences en réacteur isolé. La forme du signal obtenu est plus précise, et permet une meilleure intégration pour le calcul de la puissance consommée. A titre d'exemple, sur un créneau de régulation, une différence absolue d'intégration est constatée, de l'ordre de 4% au début d'une phase de régulation (figure 4 (a)), et de 8% à la fin d'une phase de régulation (figure 4 (b)). Ces légères différences, multipliées par le nombre de cycle de régulation, peuvent entraîner un fort biais sur le calcul de la puissance consommée suivant le nombre de créneaux de régulation utilisés pendant le cycle.

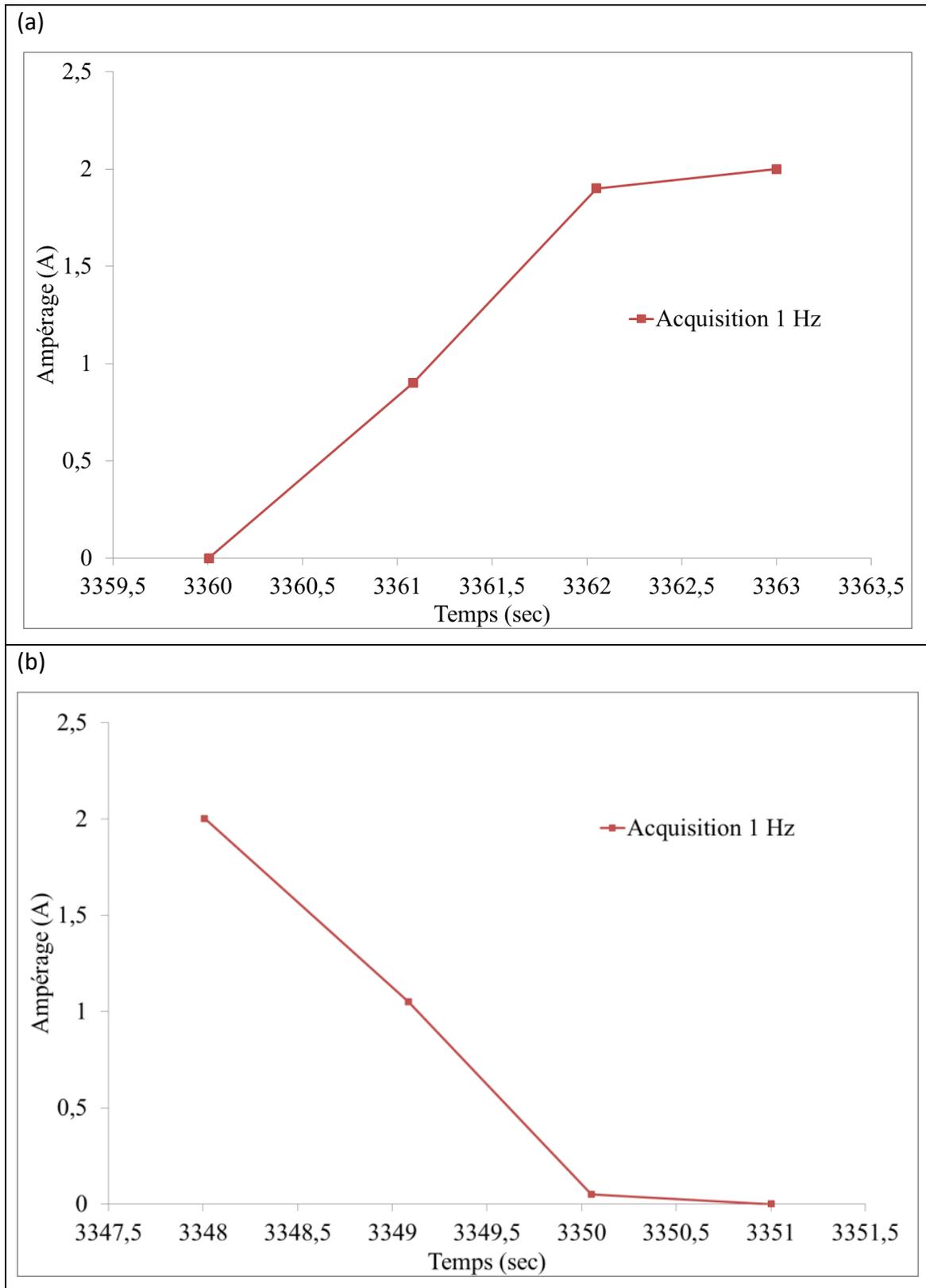


Figure 3 : Signal ampérométrique au début d'une phase de régulation (a) et à la fin d'une phase de régulation (b) pour une fréquence d'acquisition de 1 Hz

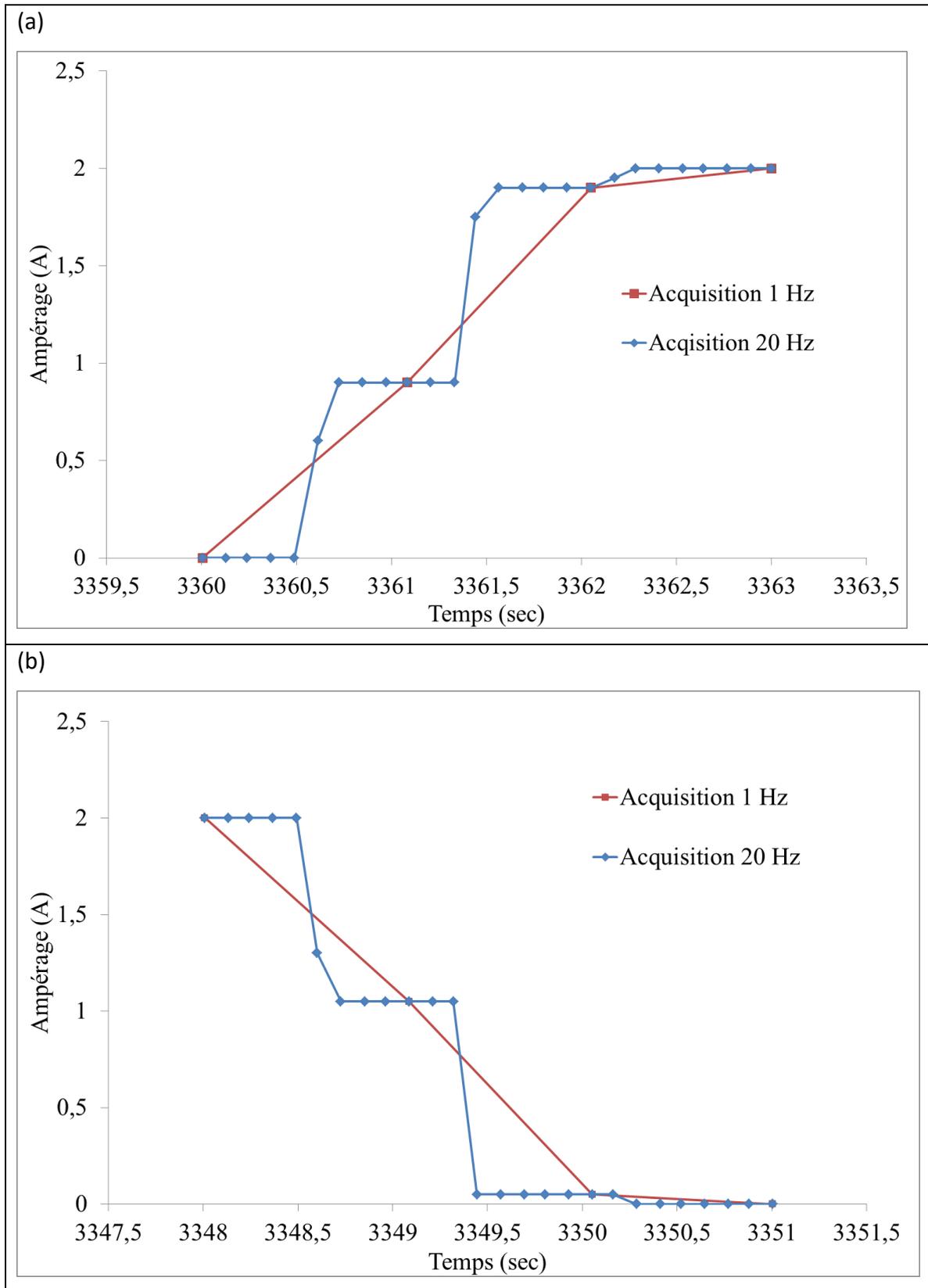


Figure 4 : Signal ampérométrique des expériences au début d'une phase de régulation (a) et à la fin d'une phase de régulation (b) fonction de la fréquence d'acquisition 1 Hz et 20 Hz.

Annexe 4-4 : Utilisation d'une plaque de maintien isolante

Propriétés du matériau composite utilisé pour fabriquer la nouvelle plaque de maintien du réacteur.

La conductivité thermique (figure 5) a été déterminée en utilisant la méthode du film chaud. L'appareil utilisé est le HOT DISK TPS 2500S de la marque Thermoconcept.

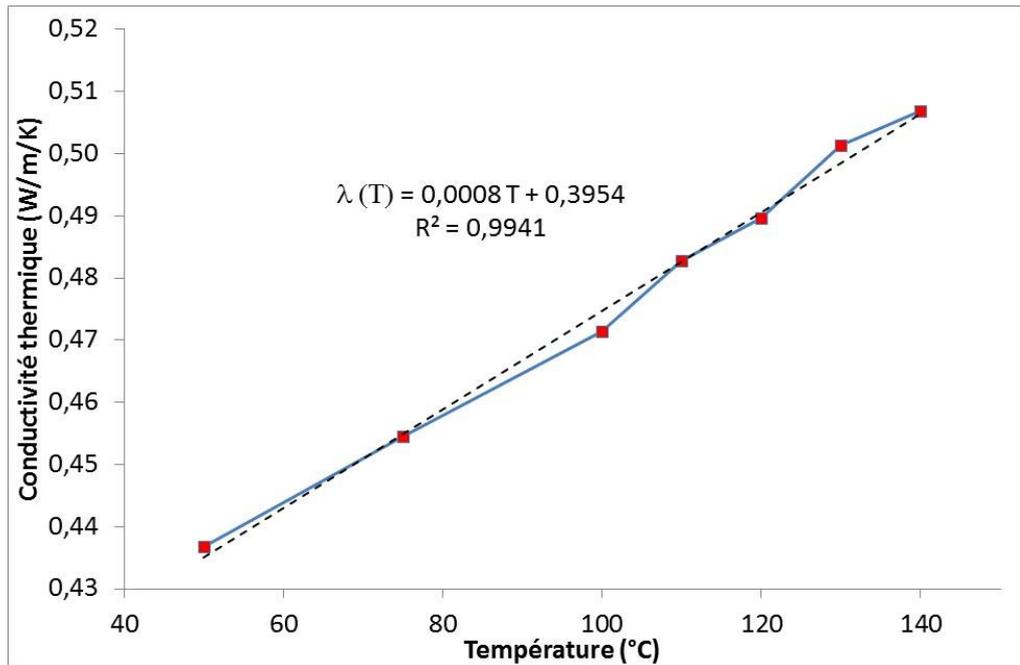


Figure 5 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température du composite

La masse volumique a été déterminée par la méthode de la poussée d'Archimède en utilisant le montage adapté avec une balance Mettler XP105. Pour une température ambiante de 20,3 °C la valeur est de : 2048 kg m⁻³.

Annexe chapitre 4

La chaleur spécifique (figure 6) a été déterminée à l'aide d'un calorimètre différentiel (modèle Mettler Toledo DSC 1) en utilisant la méthode TOPEM.

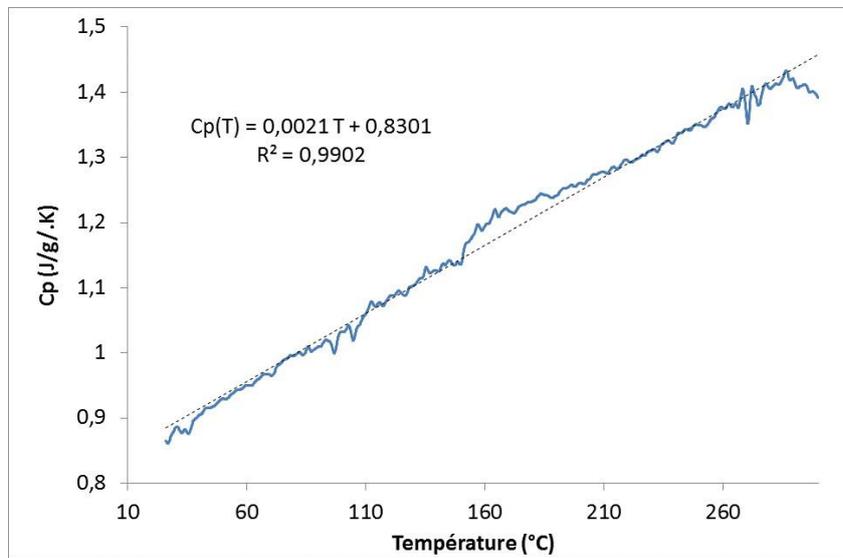


Figure 6 : Evolution de la capacité calorifique du composite en fonction de la température

Pour compléter l'étude de l'évolution de la température de l'acier au niveau de la tête de réacteur, la figure 7 montre les signaux de température de la pièce de maintien isolante. La pièce est découpée en plusieurs zones, chaque thermocouple dans une zone possède une température similaire. Pour l'expérience avec de l'eau et de la biomasse (figure 7 (a)), la température de toutes les zones augmente lors de la phase de chauffage, pour ensuite se stabiliser. Enfin, comme pour la température de l'acier au niveau de la tête du réacteur, la température des zones de la pièce de maintien augmente à nouveau vers 180 minutes, pour se stabiliser vers 220 minutes. La température varie de 133 °C à 150 °C pour la zone 1.

Les trois expériences sont comparées en figure 7 (b). Pour l'expérience avec de l'eau, la température de la zone 1 est bien plus élevée que lors des expériences de conversion hydrothermale (170 °C pour l'eau seule contre 150 °C pour l'expérience avec de la biomasse). De plus, lors de la remontée en température des produits issus de la conversion hydrothermale de la biomasse, la température de la zone 1 est stable et assez similaire à la valeur atteinte lors de l'expérience avec de la biomasse.

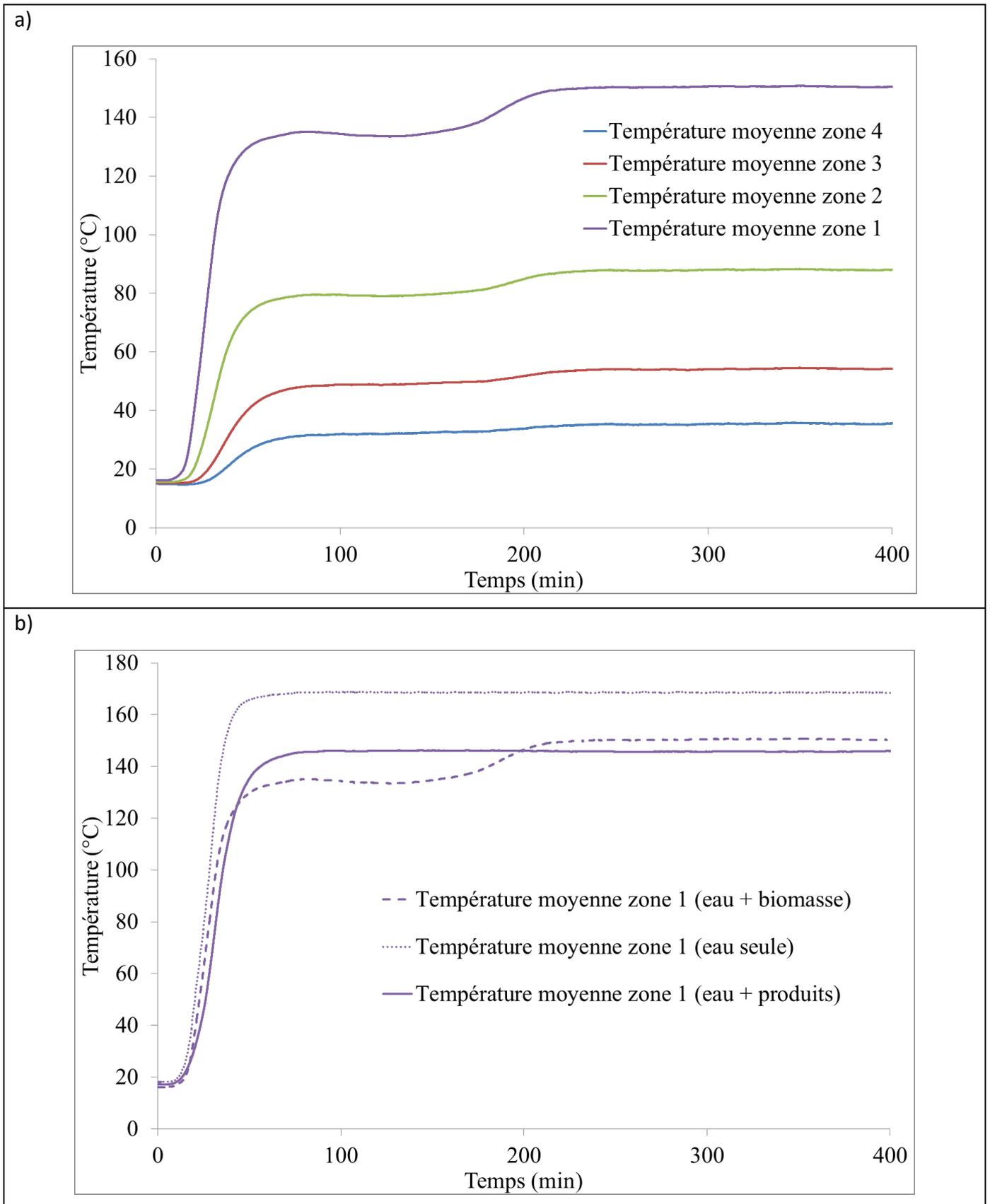


Figure 7 : Température de la plaque de maintien lors des expériences de liquéfaction hydrothermale. Température pour l'expérience avec de l'eau et de la biomasse (a) et comparatif de la zone 1 sur les trois expériences

Annexe chapitre 4

Afin de valider la performance isolante de la pièce de maintien créée, le tableau 3 présente les valeurs de flux énergétiques et d'énergie stockée dans les deux plaques, celle fournie par le constructeur, et celle isolante.

	Pièce aluminium constructeur	Pièce Isolante
Flux d'énergie (à 350 min) (J)	236 553	2877
Energie stockée (à 350min) (J)	6229	20 383
Total (J)	242 782	23 260

Tableau 3 : Energies stockées et flux de chaleur dans les deux pièces de maintien

Le total énergétique (énergie stockée dans la plaque et le flux de chaleur) est bien plus important dans la pièce aluminium fournie par le constructeur, que dans la pièce isolante. Ainsi, la pièce isolante est responsable de moins de pertes thermiques, et permet de réduire le biais dans le calcul d'une chaleur de réaction. Cette amélioration, en plus de l'isolation totale du réacteur, va permettre un bilan thermique plus fin.

Références :

- [1] ThermExcel Tables Physical characteristics of boiling water, « Boiling water, Density, Specific enthalpy, sensible heat, absolute, atmospheric, gauge pression, point », 18-sept-2019. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.thermexcel.com/english/tables/eaubou1.htm>. [Consulté le: 18-sept-2019].
- [2] Transferts thermiques, Ana-Maria Bianchi, Yves Fautrelle, Jacqueline Etay, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, ISBN 2-88074-496-2

Titre : Bio-bitumes obtenus par Liquéfaction Hydrothermale : Approche expérimentale et modélisation

Mots clés : Liquéfaction hydrothermale / Micro-algue / Bio-bitume

Résumé :

Un procédé de production de liants bitumineux biosourcés par conversion hydrothermale de biomasse micro-algale est étudié dans la perspective de l'après pétrole. Le procédé de liquéfaction hydrothermale (HTL) utilisé se caractérise par une température modérée de 260°C à laquelle l'eau se trouve à l'état sous-critique. Un réacteur instrumenté et contrôlé thermiquement a été développé, permettant l'étude de l'impact du temps de séjour et des phases de chauffage et de refroidissement sur le processus de formation du bio-bitume. Sa composition résulte d'une étape de carbonisation hydrothermale (HTC) lors du chauffage, suivie d'une étape de liquéfaction lord de l'isotherme à 260°C.

Les propriétés rhéologiques du matériau hydrophobe obtenu sont fortement influencées par la fraction de résidus solides, en partie constituée de minéraux a priori issus du milieu de culture des microalgues.

Dans l'optique de la modélisation thermocinétique du procédé, un bilan énergétique sur le réacteur a permis d'évaluer l'enthalpie de réaction (exothermique). Parallèlement, la notion de facteur de sévérité du procédé a permis de comparer les conditions de formation du bio-bitume à celles de bio-chars par HTC, de bio-crudes par HTL, et des pétroles et pyrobitumes issus des processus géologiques dont s'inspire ces procédés de conversion hydrothermale.

Title : Bio-bitumen obtained by hydrothermal liquefaction : Experimental approach and modeling

Keywords : Hydrothermal liquefaction / Micro-algae / Bio-bitumen

Abstract:

A process for the production of biobased bituminous binders by hydrothermal conversion of microlagal biomass is investigated in perspective of the post petroleum era. The hydrothermal liquefaction (HTL) process used is characterized by a moderate temperature of 260°C, resulting in a subcritical state of the water media. An instrumented reactor, thermally controlled, has been developed. It allows studying the impact of both the residence time and the heating and cooling steps on the formation process of biobitumen. Its composition results from a hydrothermal carbonization (HTC) step during heating, followed by a liquefaction step during the isotherm at 260°C.

The rheological properties of the hydrophobic material obtained are strongly influenced by the fraction of solid residues. These later partially consist of minerals presumably coming from the microalgae cultivation media.

With a view to model the thermokinetics of the process, an energy balance allowed estimating the exothermic reaction enthalpy form measurements made on the reactor. Concurrently, the concept of reaction ordinate allowed comparing the processing conditions leading to biobitumen, to those leading to biochar by HTC, biocrude by HTL, but also to petroleum and pyrobitumen formed by the geological processes that inspires HTL.