



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :
Génie des procédés et de l'environnement

Présentée et soutenue par :
Qian WU YU

le : mardi 31 janvier 2012

Titre :
Etude de procédés de conversion de biomasse en eau supercritique pour l'obtention d'hydrogène. Application au glucose, glycérol et bio-glycérol

JURY

Pr. Maria José COCERO (Universidad de Valladolid), Dr. Olivier BOUTIN (CEA),
Dr. Andrea KRUSE (Karlsruher Institut für Technologie),
Pr. Pierre CEZAC (Université de Pau et des pays de l'Adour)
Dr. Anne LOPPINET-SERANI (Université Bordeaux 1), Pr Radu BARNA (EMAC)
Pr. Jacques FAGES (EMAC), Dr. Elsa WEISS-HORTALA (EMAC)

Ecole doctorale :
Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :
Centre RAPSODEE

Directeur(s) de Thèse :
Pr. Radu BARNA

Rapporteurs :
Pr. Maria José COCERO (Universidad de Valladolid),
Dr. Olivier BOUTIN (CEA)

THESE DE DOCTORAT

Présentée pour l'obtention du grade de DOCTEUR

Spécialité : Génie des procédés

Par

Qian Michelle YU WU

Université de Toulouse; Mines Albi; CNRS; Centre RAPSODEE

Sujet :

Etude de procédés de conversion de biomasse en eau supercritique pour l'obtention d'hydrogène. Application au glucose, glycérol et bio-glycérol

Sous la direction de :

Radu BARNA

Elsa WEISS HORTALA

Soutenue publiquement le 31/01/2012

Jury

Mme. Maria José COCERO	Professeur, Universidad de Valladolid, Espagne	<i>Rapporteur</i>
M. Olivier BOUTIN	CEA, Marcoule	<i>Rapporteur</i>
M. Jacques FAGES	Professeur, EMAC, Albi	<i>Président</i>
Mme. Andrea KRUSE	Docteur habil., KIT, Allemagne	
M. Pierre CEZAC	Professeur, ENSGTI, Pau	
Mme. Anne LOPPINET-SERANI	Maître de Conférence, ICMCB, Bordeaux	
M. Radu BARNA	Professeur, EMAC, Albi	
Mme. Elsa WEISS-HORTALA	Maître de Conférence, EMAC, Albi	

«...Pour mon cher époux, pour mes parents et pour
toute ma famille en Chine : sans vous tout ceci ne
serait jamais arrivé... »

« ...献给我最亲爱的先生，父亲，母亲和所有在中国的亲人和朋友 :没有你们，今天的一切都不能成为可能... »

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au centre de Recherche d'Albi en génie de Procédés des Solides Divisés, de l'Environnement (RAPSODEE) de l'Ecole des Mines d'Albi Carmaux (EMAC).

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Je tiens à remercier sincèrement M. Radu BARNAN ainsi que Mme. Elsa WEISS HORTALA de m'avoir encadré pendant ces trois années de thèse. Ils se sont toujours montrés à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire. Je les remercie également pour leur aide et le temps qu'ils m'ont consacré.

Je remercie également Mme. Maria José COCERRO et M. Olivier BOUTIN qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ces travaux de recherche.

Tous mes remerciements s'adressent aussi à Mme. Andrea KRUSE, M. Pierre CEZAC, Mme. LOPPINET-SERANI, M. Jacques FAGE avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

J'adresse également mes remerciements à Mme. Anne LOPPINET-SERANI (ICMCB, Bordeaux) de m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Merci à M. Jean-Claude POUSSIN, sans toi, je ne pourrai pas réaliser mes dispositifs expérimentaux. Merci à M. Sylvain SALVADOR et M. Yonnes CHHITI, de m'avoir aidé à utiliser votre analyseur de gaz. Je tiens à remercier également tous les personnels du laboratoire RAPSODEE qui m'ont beaucoup aidé durant ces trois années : Mme. Céline BOACHON, M. Jean-Marie SABATHIER, M. Bernard AUDUC, M. Denis MARTY, Mme. Valérie VERES, Mme. Elisabeth Plouard, Mme. Anne-Marie FONTES.

J'exprime ma gratitude à mes collègues de centre de documentation pour leurs aides et leurs gentillesse.

Je remercie l'ensemble des doctorants et autres membres du RAPSODEE avec qui j'ai partagé le quotidien pendant ces trois années : Moussa, Audrey, Claire, Jocelyn, Mamman Claire, Christophe, Leslie, Xiaojuan, Olina, Haroun, Suenia, Shenyin, Jacqueline, Laurent,

Nayane, Marie, Ingrid, Marion, Helene, Nathalie, Baptiste, Germ ain, François, Akira, Mohammed, Mouna et Mohamed. Gros bisous à vous tous.

Mes dernières vont à ma famille, notamment à mon époux Zhen-Daniel YU, à m es parents : Keqiang WU et Qihong XU. Je vous aime.

Résumé

Des nouveaux procédés éco-efficients basés sur une meilleure utilisation des ressources renouvelables sont nécessaires pour assurer la continuité du développement énergétique. La thèse étudie le procédé de gazéification en eau supercritique ($T > 374^{\circ}\text{C}$ et $P > 22,1 \text{ MPa}$) de la biomasse très humide pour l'obtention de l'hydrogène, molécule ayant un potentiel énergétique très intéressant à valoriser avec un impact environnemental très favorable. L'étude porte sur l'application du procédé à la biomasse modèle (solutions de glucose, glycérol et leur mélange) ainsi qu'au bioglycérol, résidu de la fabrication du biodiesel. Les propriétés du solvant et les mécanismes prépondérants développés par l'eau en phase sous- et supercritique peuvent être contrôlés par les paramètres opératoires imposés au processus : température, pression, concentration en molécules organiques et catalyseur alcalin, temps de réaction... Les études paramétriques des systèmes réactionnels ont été menées dans des réacteurs batch à deux échelles différentes, les phases résultantes étant caractérisées par des protocoles analytiques élaborés et validés dans le cadre de l'étude. Le suivi du milieu réactionnel en batch lors de son déplacement vers l'état supercritique a mis en évidence une conversion avancée des molécules organiques et une identification de certains intermédiaires générés. Parmi les paramètres étudiés, la température et le temps de réaction influent le plus le rendement à l'obtention d'hydrogène en présence de catalyseur (K_2CO_3) dans les réacteurs batch, rendements de 1,5 et 2 mol d' H_2 respectivement par mol de glycérol et de glucose introduites. Les gaz obtenus contiennent des proportions variables d'hydrocarbures légers et du CO_2 . Environ 75% du carbone est converti en phase gaz et liquide (sous forme de carbone organique et inorganique), le restant étant déposé sous forme solide ou huileuse. L'analyse du solide généré (plus de 90% de C) laisse apparaître différentes phases, y compris la formation de nanoparticules sphériques. Enfin, la gazéification en réacteur continu du glycérol préchauffé a montré de meilleurs rendements en hydrogène que le procédé batch, pendant que celle du bioglycérol demande une évolution du procédé à cause de la précipitation en phase supercritique des sels contenus dans le réactant.

En conclusion, la gazéification en eau supercritique de la biomasse peut être considérée comme une alternative intéressante à d'autres procédés physico-chimiques de production de l'hydrogène. L'amélioration du procédé sera possible par son intensification menée en parallèle avec l'utilisation de matériaux plus performants et le contrôle de la salinité de la phase réactante.

Mots-clés

Gazéification en eau supercritique (SCWG), hydrogène, catalyseur alcalin, glucose, glycérol, glycérol brut.

Sommaire

Introduction générale.....	1
1 Etude bibliographique	7
1.1 Production de nouveaux vecteurs énergétiques.....	7
1.1.1 Hydrogène – vecteur d’énergie du futur.....	8
1.1.2 Production d’hydrogène	8
1.1.3 Production d’hydrogène à partir de biomasse	9
1.1.4 Conclusion	13
1.2 Propriétés spécifiques de l’eau supercritique	13
1.2.1 Point de vue macroscopique.....	14
1.2.2 Point de vue microscopique.....	23
1.2.3 Intérêts et applications de l’eau supercritique	30
1.3 Procédés de gazéification en eau supercritique	31
1.3.1 Introduction	31
1.3.2 Influence des paramètres opératoires	32
1.4 Nature des biomasses gazéifiées en eau supercritique	40
1.4.1 Biomasse modèle.....	41
1.4.2 Biomasse réelle.....	42
1.4.3 Schéma réactionnel.....	43
1.4.4 Mécanisme réactionnel.....	46
1.4.5 Réacteurs de gazéification en eau supercritique.....	56
1.5 Conclusions	66
1.6 Références	66
2 Dispositifs expérimentaux et protocoles opératoires.....	77
2.1 Les réacteurs.....	77
2.1.1 Mini autoclave.....	79

2.1.2	Le grand réacteur	84
2.1.3	Réacteur continu	86
2.2	Indicateurs de la performance de la gazéification	88
2.2.1	Conversion du carbone ou distribution du carbone	88
2.2.2	Taux de conversion du carbone en gaz i.....	89
2.2.3	Taux de conversion de l'hydrogène.....	90
2.2.4	Pouvoir calorifique et énergie.....	90
2.2.5	Rendement en gaz i	91
2.3	Les méthodes d'analyses	91
2.3.1	Le Carbone Organique Total (COT)	92
2.3.2	Chromatographie en phase gazeuse (CPG)	94
2.3.3	Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).....	97
2.3.4	Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	98
2.3.5	Analysesur élémentaire	100
2.3.6	ICP-OES (Inductively couple plasma-optical emission spectrometry)	101
2.3.7	Diffraction de rayons X (DRX)	101
2.3.8	Analyse thermogravimétrique (ATG)	101
2.4	Conclusions	102
2.5	Références	104
3	Production d'hydrogène à partir de solutions synthétiques de molécules modèles dans un équipement batch.....	105
3.1	Molécule modèle : le glucose	105
3.1.1	Introduction	105
3.1.2	Dosage du glucose dans la phase liquide du batch lors de l'excursion du système vers l'état supercritique	106
3.2	Gazéification du glucose : études paramétriques.....	108
3.2.1	Influence du temps de réaction en état supercritique.....	110
3.2.2	Influence de la température	113
3.2.3	Influence de la concentration.....	115
3.2.4	Influence du catalyseur.....	118

3.2.5	Influence de la pression.....	122
3.2.6	Evaluation énergétique du gaz produit.....	125
3.2.7	Conclusions	128
3.3	Caractérisation sommaire du solide issu du procédé de gazéification du glucose	129
3.3.1	Topographie du solide (microscopie).....	130
3.3.2	Analyse thermique.....	135
3.3.3	Conclusions	140
3.4	Conclusions globales.....	140
3.5	Références.....	141
4	Gazéification de la solution de glycérol en eau supercritique.....	145
4.1	Analyse de la phase liquide.....	147
4.1.1	Dégradation thermique du glycérol à pression atmosphérique.....	148
4.1.2	Caractérisation globale du liquide.....	151
4.1.3	Analyse du glycérol.....	153
4.1.4	Analyse de quelques intermédiaires réactionnels	157
4.2	Influence des paramètres opératoires sur la production d'hydrogène à partir de solutions de glycérol en réacteur batch.....	164
4.2.1	Influence de la température	164
4.2.2	Influence de la pression.....	169
4.2.3	Influence du catalyseur.....	171
4.2.4	Influence de la concentration.....	176
4.2.5	Influence du temps de réaction.....	181
4.3	Production d'hydrogène à partir de solutions de glycérol en réacteur agité discontinu.....	184
4.3.1	Influence de la vitesse d'agitation	184
4.3.2	Influence du temps de chauffe.....	187
4.3.3	Conclusions	190
4.4	Gazéification du glycérol en procédés batch et continus.....	192
4.4.1	Production globale spécifique de gaz	193
4.4.2	Distribution du carbone.....	194

4.4.3	Composition de la phase gazeuse	196
4.4.4	Sélectivité des catalyseurs par rapport à CH ₄ et H ₂	199
4.4.5	Problèmes et difficultés	200
4.5	Conclusions	202
4.6	Références	202
5	Gazéification de solutions réelles et de mélanges	207
5.1	Conversion hydrothermale de solutions contenant du glucose et du glycérol.....	209
5.1.1	Etude des interactions entre le glucose et le glycérol.....	209
5.1.2	Influence de la composition de la solution	212
5.1.3	Influence de la température	214
5.1.4	Influence de la concentration de catalyseur.....	219
5.1.5	Conclusions	220
5.2	Influence des impuretés contenues dans le glycérol brut sur la gazéification en eau supercritique	221
5.2.1	Influence de la température et du catalyseur	223
5.2.2	Influence de la pression.....	230
5.2.3	Influence du temps de réaction.....	232
5.2.4	Influence de la concentration.....	236
5.2.5	Conclusions	239
5.3	Evaluation énergétique des gaz produits	240
5.4	Conclusion	244
5.5	Références	246
	Conclusions	247
	Annexes	255
1	Equipes de recherche travaillant dans le domaine de la SCWG.....	255
2	Procédés fonctionnant en eau supercritique	261
3	Mise en route et arrêt de l'autoclave	267
4	Évaluation du volume réactionnel du réacteur	273
5	Étalonnage de la sonde de température	277

6	Validation de l'indication de la pression (relative) de l'autoclave	279
7	Spectres DRX de l'échantillon de dépôt de solide	283
	Nomenclature	285

Introduction générale

Introduction

Le développement continu et accéléré de la société humaine se traduit par une pression croissante exercée sur l'environnement. Par conséquent, la préoccupation pour un développement durable s'est imposée grandement depuis plusieurs décennies. Parmi les directions stratégiques pour assurer la continuité du développement on identifie la meilleure utilisation de l'ensemble des ressources disponibles et le fonctionnement économique en cycle fermé. La contribution de la recherche par la proposition de nouvelles technologies performantes utilisant l'ensemble des ressources disponibles, tout en produisant un impact environnemental négligeable, est essentielle.

Dans ce contexte une attention particulière est accordée aux ressources renouvelables et à l'utilisation des résidus comme matières premières. Ainsi, le « poids » de la biomasse et des résidus organiques divers ainsi que les technologies nouvelles destinées à les transformer en des produits intéressants augmente notablement. La biomasse, de par sa composition et son origine, représente une source régénérable d'espèces énergétiques et chimiques de la plus grande importance. Des concepts issus d'évolutions récentes sont en train de prendre une place économique dominante : bioraffinerie, biocombustibles, molécules plateformes, ... Ceci a été rendu possible par l'association de progrès remarquables dans divers domaines scientifiques et techniques : nouvelles approches, nouveaux matériaux et processeurs, perfectionnement des méthodes de contrôle, séparation et analyse, évolution dans l'organisation de la société, ... On ouvre ainsi des voies intéressantes à la substitution de matières fossiles (minerais, pétrole, charbon, ...) par des matières régénérables et au bouclage plus rapide des cycles bio-géo-chimiques.

La conscience de la décroissance de la disponibilité de l'énergie d'origine fossile impose depuis plusieurs décennies des programmes de recherche pour trouver et développer des ressources durables et alternatives à l'énergie primaire. Ceci doit

néanmoins respecter les objectifs environnementaux permettant d'éviter les impacts sur la pollution atmosphérique, le changement climatique,...

L'hydrogène, associé à différentes autres espèces atomiques, est un composant majeur de la biosphère, de l'hydrosphère, de l'atmosphère et de la lithosphère. À l'échelle moléculaire, il présente un intérêt de premier ordre pour sa réactivité et son potentiel énergétique. Considéré comme une énergie du futur et un nouveau vecteur énergétique, il attire de plus en plus l'attention. Ce gaz non toxique dont la combustion est très énergétique concentre en effet les espoirs de bénéficier prochainement d'un carburant non polluant, abondant et peu cher. Mais les difficultés liées à sa production et à sa gestion limitent encore sa large utilisation. Sa production de manière plus « propre » et économiquement intéressante devient un challenge pour le monde entier.

D'importants projets de recherche ont comme objectif la production d'hydrogène par des procédés physico-chimiques, p.ex. par décomposition de l'eau, par pyrolyse/gazéification etc...ou par des procédés biochimiques, par synthèses anaérobiques (à l'aide d'enzymes, microorganismes).

La production d'hydrogène à partir de la gazéification hydrothermale de la biomasse en eau sous ou supercritique (point critique de l'eau : $T=374^{\circ}\text{C}$ et $P=22,1\text{ MPa}$), est une technologie alternative émergente. Elle est particulièrement adaptée au traitement de biomasses (très) humides. Les objectifs de cette technologie sont la décomposition des substances organiques et la production de gaz combustibles (hydrogène, hydrocarbures légers) où l'eau, contenue dans la biomasse et portée à l'état supercritique, joue à la fois le rôle de solvant et de réactif. Sous des conditions opératoires autour et au-delà du point critique, le milieu réactionnel est homogène ; la biomasse est rapidement décomposée en petites molécules, puis est gazéifiée en gaz, riche en H_2 , CH_4 , CO_2 ,... En outre, la haute efficacité de la réaction chimique est favorisée par l'eau supercritique devenue un bon solvant de la matière organique. On élimine ainsi, dans le système réactionnel, l'étape du transfert interphasique milieu aqueux/milieu organique. En particulier, cette technologie est une manière très efficace de traiter de la biomasse très humide sans l'étape de séchage, étape considérée très énergivore. En conclusion, l'énergie de la biomasse de faible qualité

peut être convertie en énergie de haute qualité (hydrogène, hydrocarbures) par la gazéification hydrothermale.

La performance de la conversion de la biomasse en eau supercritique est fortement influencée par les conditions opératoires : les gaz issus peuvent être riches en H_2 ou hydrocarbures (CH_4 etc...) en fonction du choix des paramètres opératoires (concentration, catalyseur, pression, température, temps séjour, agitation...). Pendant que la haute température favorise la gazéification, la pression a une influence plus réduite sur le processus ; les différents catalyseurs et l'oxydant permettent d'accélérer la réaction, de renforcer la sélectivité des gaz et de diminuer la formation de char.

Objectifs

Les objectifs de notre recherche sont d'étudier la voie de la production d'hydrogène par la conversion de la biomasse en eau supercritique.

Cette première thèse dans le domaine au Centre RAPSODEE doit permettre d'avancer dans plusieurs directions nouvelles :

- L'acquisition et la caractérisation de nos premiers équipements de laboratoire spécifiquement dédiés aux procédés en eau supercritique ;
- L'élaboration et la validation des méthodologies expérimentales adaptées aux conditions de fonctionnement à hautes pressions et températures ;
- L'élaboration et la validation de méthodes analytiques de caractérisation des réactants et produits ;
- La transposition d'échelle du procédé batch ;
- Et sur la base de la collaboration avec l'ICMCB CNRS Bordeaux, la réalisation de la gazéification en eau supercritique dans un réacteur à fonctionnement continu.

Ces multiples objectifs seront suivis en parallèle sur plusieurs solutions modèles de la biomasse, des substances « pures » telles que le glucose, le glycérol et leur mélange et une solution complexe de « bio-glycérol », qui est la phase aqueuse issue du procédé de fabrication par transestérification du biodiesel.

L'approche favorisée sera systémique, de type « génie des procédés ». L'influence des paramètres du procédé (température, concentrations des espèces et catalyseurs,

pression,...) sera évaluée par de critères quantifiables et qualitatifs, afin de permettre l'identification des conditions opératoires optimales pour la génération de l'hydrogène par conversion hydrothermale.

Le mémoire est divisé en cinq parties et des annexes :

- Le Chapitre 1 est consacré à une étude bibliographique montrant l'intérêt de choisir l'hydrogène comme vecteur énergétique, détaillant les procédés thermochimiques de gazéification de biomasse et permettant de situer l'apport de la gazéification en voie humide (sous conditions d'eau supercritique) pour le traitement de biomasse humide ;
- Le Chapitre 2 décrit les dispositifs expérimentaux employés pour les études sur la gazéification en eau supercritique (SCWG) des modèles de biomasse utilisés, ainsi que les méthodes d'analyses des différentes phases obtenues ;
- Le Chapitre 3 est consacré premièrement à vérifier la concordance des résultats obtenus au laboratoire pour des solutions de glucose avec les tendances énoncées dans la bibliographie, et donc de valider notre méthodologie expérimentale. Dans un second temps, l'analyse des résultats obtenus dans les études paramétriques permettra d'identifier les conditions optimales pour la production d'hydrogène ou de gaz à fort pouvoir calorifique, en complément de l'analyse des phases liquides et solides obtenues simultanément par le procédé ;
- Au Chapitre 4, une étude expérimentale concernant la dégradation et la gazéification des solutions modèles de glycérol en eau supercritique est présentée. Les expériences sont conduites en utilisant trois échelles de réacteurs et ceci dans des objectifs différents : influence des conditions opératoires sur le rendement à la production d'hydrogène, effet de la phase de montée en température en réacteur batch et comparaison des performances de gazéification entre les procédés continus et discontinus ;
- Au Chapitre 5, les solutions soumises au procédé de gazéification en eau supercritique sont plus complexes. Elles mettent en jeu plusieurs composés dans la solution soit en formant un mélange de composés purs (glucose et glycérol), soit en utilisant un mélange réel issu d'un procédé de fabrication de biodiesel (glycérol brut). Les objectifs sont d'étudier d'une part l'influence de la présence des molécules de glucose et de glycérol simultanément en solution vis-à-vis de la production

d'hydrogène et d'autre part le passage d'une solution modèle à une solution réelle (glycérol pur et brut). La présence d'impuretés dans le bio-glycérol peut influencer le rendement à la production d'hydrogène par effet catalytique ;

La conclusion générale synthétise l'ensemble des résultats obtenus dans l'étude.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Chapitre 1

Etude bibliographique

La demande en énergie dans le monde croît de manière importante. De 2000 à 2010, la consommation d'énergie primaire (le charbon, les énergies renouvelables, l'hydroélectricité, la nucléaire énergie, gaz naturel, pétrole) a augmenté de 28% [1]. Parallèlement, la prise de conscience des diverses pollutions qui dégradent l'atmosphère, les eaux et les sols ont permis de développer des énergies dites plus propres ou renouvelables qui permettent de diminuer la part d'énergie issue de la filière fossile. La mise en application de telles voies nécessite d'identifier : (i) la matière première non fossile, (ii) le procédé de traitement et (iii) le vecteur énergétique obtenu. Le sujet de cette étude s'intègre dans la transformation de la biomasse en vecteur énergétique (hydrogène) selon un procédé thermochimique.

L'objet de ce chapitre est de définir l'intérêt de choisir l'hydrogène comme vecteur énergétique, les procédés thermochimiques de gazéification de biomasse et de situer l'apport de la gazéification en voie humide (sous conditions d'eau supercritique) pour le traitement de biomasse humide.

La biomasse est l'ensemble des produits organiques végétaux et animaux utilisés à des fins énergétiques (ou agronomiques) et représente actuellement environ la moitié (44 à 65%) de l'énergie renouvelable consommée dans l'UE [2].

1.1 Production de nouveaux vecteurs énergétiques

Le développement des sociétés est aujourd'hui totalement dépendant des ressources énergétiques des pays, que ce soit en termes d'exploitation ou de consommation. La demande d'énergie augmente fortement tandis que les traditionnelles ressources d'énergie fossiles ont tendance à s'épuiser. L'écart entre la demande et l'offre ne cesse de croître et exige de trouver et de développer des ressources alternatives à l'énergie primaire. Ce développement des nouvelles ressources doit être rendu plus durable afin d'éviter les impacts sur la pollution atmosphérique, le risque de rupture

d'approvisionnement et le changement climatique mondial. Dans ce contexte, l'hydrogène est un excellent vecteur d'énergie.

1.1.1 Hydrogène – vecteur d'énergie du futur

Depuis plusieurs années, l'hydrogène est considéré comme une énergie du futur. Ce gaz non toxique dont la combustion est très énergétique concentre en effet les espoirs de bénéficier prochainement d'un carburant non polluant, abondant et peu cher. L'hydrogène intéresse dans le sens où il permet de produire de la chaleur par combustion directe, mais surtout de produire de l'électricité dans les piles à combustibles (PAC). En outre, le stockage, le transport et l'utilisation finale de l'hydrogène peuvent se faire sans émissions de gaz à effet de serre. L'hydrogène peut aussi être utilisé comme outil de stockage, par exemple, les énergies solaire et éolienne et même l'électricité non consommée peuvent être converties et stockées sous forme d'hydrogène. Par contre, l'hydrogène n'est pas disponible à l'état naturel : on le trouve plutôt lié à d'autres atomes (C, O), par exemple sous forme d'eau ou d'hydrocarbures. Il est donc nécessaire de le produire.

1.1.2 Production d'hydrogène

L'hydrogène est un vecteur énergétique et non une énergie primaire. L'atome d'hydrogène lié à l'oxygène est très abondant sous forme d'eau ou lié au carbone, dans la biomasse. Les molécules d'hydrogène, elles, ne se trouvent pas à l'état pur. Il est donc nécessaire de posséder des technologies capables de le produire. Il existe de nombreuses méthodes de production d'hydrogène qui demandent toutes un important apport énergétique.

Les méthodes traditionnelles comprennent principalement :

- L'électrolyse de l'eau ;
- Le vaporeformage du gaz naturel ;
- L'oxydation partielle des hydrocarbures ;
- Le craquage du gaz naturel ;
- La vapo-gazéification du charbon.

96% de l'hydrogène est produit à partir de gaz naturel, de charbon, de pétrole, ce type de procédé entraîne la libération de CO₂. Il n'est donc valable sur le plan environnemental que si le CO₂ est stocké.

Les méthodes nouvelles de production d'hydrogène concernent :

- La production à partir du nucléaire ;
- La production à partir d'énergie solaire ;
- La production à partir de la biomasse.

Parmi ces méthodes nouvelles, la production d'hydrogène à partir du nucléaire est à priori séduisante, car elle permet de produire l'électricité et l'hydrogène simultanément. Au total, six nouvelles technologies de réacteur sont à l'étude : un réacteur refroidi avec de l'eau supercritique, un réacteur à neutrons rapides à refroidissement avec au choix sodium liquide ou alliage de plomb liquide, un réacteur à gaz à très haute température et un réacteur à sels fondus. Le CEA (France) a choisi de retenir en particulier le réacteur à gaz à haute température (1100°C), noté VHTR. Le niveau élevé de température permet la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène [3]. La production d'hydrogène à partir du nucléaire est une méthode prometteuse, mais il y a des risques de pollution nucléaire. De plus, le projet de recherche s'étend à très long terme, par exemple : le Projet ITER de fusion nucléaire, également productrice d'hydrogène, dont les retombées ne sont attendues que pour la fin du siècle. En revanche, la production d'hydrogène à partir de la biomasse est plus attractive et technologiquement plus facile. La biomasse, agissant comme une forme de stockage de l'énergie solaire et du dioxyde de carbone atmosphérique est renouvelable et non polluante car la quantité de CO₂ éventuellement dégagée lors d'un procédé thermique a été absorbée lors de la photosynthèse. Elle est actuellement la quatrième plus grande source d'énergie après le charbon, le pétrole et le gaz naturel [4], la biomasse fournit environ 14% des besoins énergétiques mondiaux [5]. De plus, la biomasse utilisée peut être du bois, des résidus agricoles, des effluents agroalimentaires etc... ce qui n'est donc pas une biomasse dite alimentaire.

1.1.3 Production d'hydrogène à partir de biomasse

Les technologies de production d'hydrogène à partir de la biomasse regroupent essentiellement la conversion biologique et la conversion thermochimique. Les procédés thermochimiques sont classés en deux voies qui dépendent de l'humidité de la biomasse à traiter (comme le montre la Figure 1-1) :

- Voie sèche : gazéification de la biomasse à haute température (HTG) (la pyrolyse et la gazéification) ;
- Voie humide : gazéification hydrothermale de la biomasse.

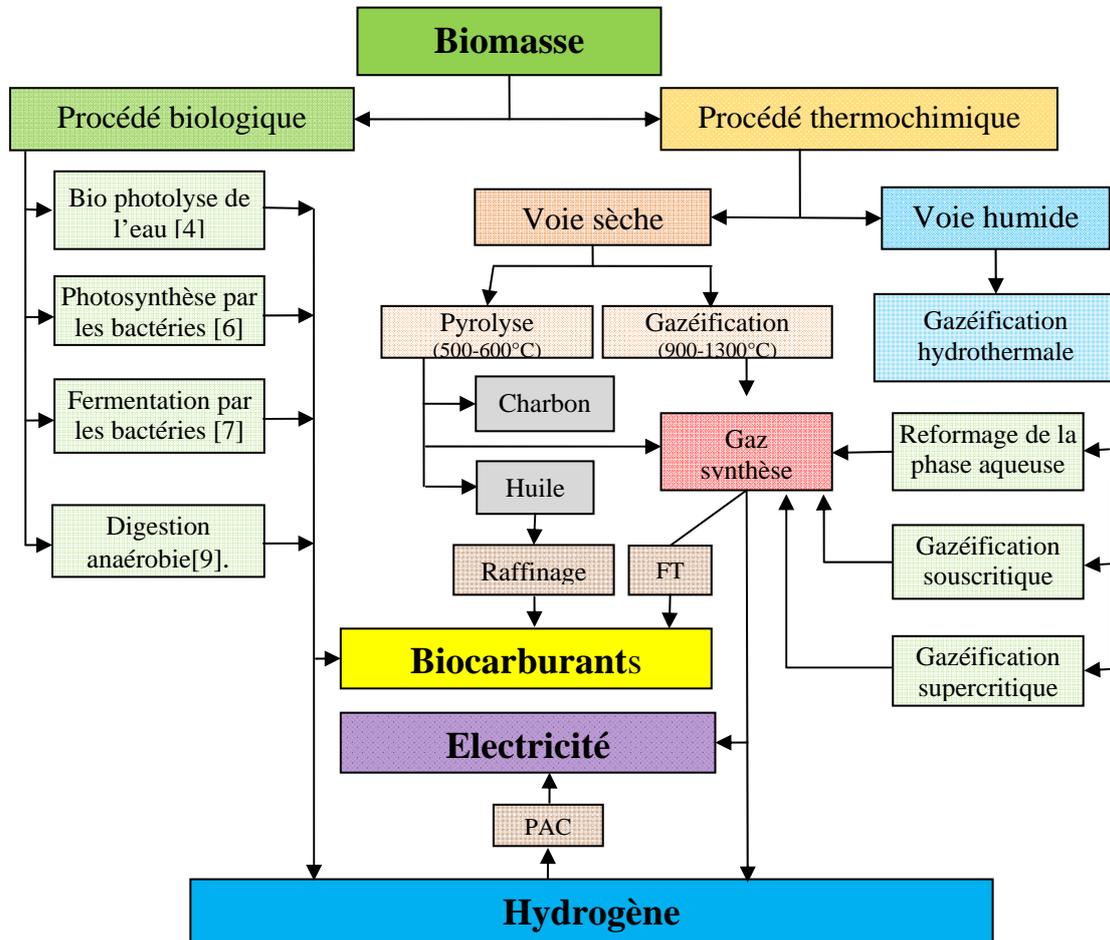


Figure 1-1: Les différentes technologies de production d'hydrogène à partir de la biomasse, FT : Fischer-Tropsch.

1.1.3.1 Gazéification biologique de biomasse

La production biologique de l'hydrogène est définie comme le résultat du métabolisme d'un organisme vivant qui libère de l'hydrogène gazeux comme métabolite secondaire, dans les conditions ambiantes de température et de pression [7]. Elle ne nécessite en général aucun apport énergétique extérieur et est a priori sans danger pour l'environnement, elle permet la mise en valeur de certaines ressources naturelles trop souvent négligées. Les technologies courantes sont : la digestion anaérobie [8], la méthanisation [9], la fermentation [10] etc... Parmi les inconvénients des procédés biologiques, on note le temps de séjour très long (10 à 30 jours) [11], les conditions de culture et de production (composition du milieu, sensibilité, ...) difficiles à contrôler, mais aussi la limitation du procédé face à la dégradation des

biomasses lignocellulosiques, car le procédé biologique dépend de la nature de la biomasse. Si les sucres (provenant par exemple de la canne à sucre ou des betteraves) sont facilement fermentés, pour l'amidon et la cellulose il faut d'abord casser les longues chaînes des molécules par une hydrolyse acide ou enzymatique avant que les sucres résiduels puissent fermenter et donner de l'éthanol [12]. De plus, ces procédés sont décentralisés et ne restent accessibles qu'à de relativement petites échelles. La gazéification n'est pas complète, seulement 30-60% de la biomasse est convertie en biogaz, le reste est transformé en solide résiduel qui nécessite un traitement supplémentaire. La productivité de l'hydrogène est faible (max : 25 mmol H₂ par g de MS et par heure) [13]. De plus, le biogaz contient souvent des substances odorantes et/ou toxiques (les traces de H₂S, NH₃,...) qui doivent être éliminées par traitement complémentaire.

Les technologies biologiques de gazéification de biomasse sont en cours d'expérimentation et d'application pour différentes classes de résidus à fort contenu organique, déchets ménagers etc... Des applications industrielles à court terme ne sont pas envisagées.

1.1.3.2 Gazéification de biomasse à haute température

La technologie de gazéification à haute température est développée et industrialisée, elle est basée sur le craquage des molécules organiques sous l'effet de la chaleur. La gazéification à haute température regroupe deux procédés différenciés par les températures opératoires et par la composition du gaz entrant : la pyrolyse (500-600°C, absence d'oxydants) et la gazéification (900-1300°C, présence d'oxydants). La pyrolyse utilise les matières premières sèches, y compris : le charbon, le bois ou la paille. L'efficacité de la gazéification de biomasse par voie sèche est très importante : environ 54-58% pour les bois très secs [14]. De plus, les quantités de solide et de liquide résiduels sont réduites. Parmi les gaz produits, la proportion d'H₂ et de CO est très élevée, ce qui permet d'obtenir un produit gazeux à fort pouvoir combustible ou qui peut être ensuite utilisé dans le procédé Fisher-Tropsch. Les produits secondaires gazeux peuvent être utilisés pour la production de biocarburant. L'inconvénient de la gazéification de biomasse à haute température est la très haute température. Les matériaux du réacteur doivent résister à la chaleur, l'humidité et la corrosion. Cette technologie de gazéification à haute température est conçue spécialement pour les biomasses sèches (humidité max : 10-15% [15]), ce qui sous entend qu'il faut un

séchage préalable pour les biomasses humides. En outre, les difficultés techniques de ce procédé sont principalement liées à la présence, dans le gaz de synthèse, soit de poussières, soit de condensables. En effet, ils peuvent générer des acides ou des goudrons qui attaquent ou collent aux parois du réacteur de gazéification.

1.1.3.3 Gazéification hydrothermale de biomasse

La production d'hydrogène à partir de la gazéification hydrothermale de la biomasse en eau sous ou supercritique (point critique de l'eau : $T=374^{\circ}\text{C}$ et $P=22,1\text{ MPa}$), autrement dit en eau chaude comprimée (ECC) est une nouvelle technologie, qui a été développée au cours des deux dernières décennies. Les objectifs de cette technologie sont la décomposition des substances organiques et la production de gaz combustible. En particulier, cette technologie est une manière très efficace de traiter de la biomasse très humide sans l'étape de séchage. L'énergie de la biomasse de faible qualité peut être convertie en énergie de haute qualité (hydrogène, hydrocarbures) par la gazéification hydrothermale qui met en jeu des propriétés physico-chimiques particulières de l'eau (voir la partie 1.2). Le potentiel de gazéification de la biomasse humide en eau supercritique a déjà été démontré par la recherche fondamentale en utilisant les réacteurs à l'échelle du laboratoire [16], [17], [18].

La comparaison faite par Roubaud *et al.* [19] entre la gazéification hydrothermale (SCWG) et la gazéification à haute température conclue que la SCWG présente de nombreux avantages. La synthèse est présentée dans le Tableau 1-1. Du point de vue énergétique, Yoshida *et al.* [20] montrent que la gazéification thermique et la pyrolyse ont une efficacité totale¹ élevée pour la biomasse ayant une faible teneur en eau. L'efficacité diminue brusquement lorsque la teneur en eau augmente, puisque la pyrolyse et la gazéification thermique exigent le séchage de la biomasse. Pour une haute teneur en humidité de la biomasse (eau% >40% en masse), la gazéification en eau supercritique sera plus avantageuse.

¹ L'efficacité totale est définie comme : l'énergie contenue dans tous les produits, divisée par l'énergie contenue dans tous les intrants, y compris les matières premières et l'électricité pour la production de biomasse[20]

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • basse température (SCWG : 400°C, HTG : >800°C) ; • conversion rapide (secondes) ; • biomasse humide, sans étape de séchage ; • réactions mises en jeu : hydrolyse, décomposition et gazéification simultanées ; • destruction complète des composés organiques volatiles ; • produits : H₂, CO₂, CO, CH₄ • installation décentralisée ; • milieu de réaction homogène (eau supercritique comme solvant et réactif); • comportement similaire pour tous types de biomasse (Saule, Glycérol, Sorghum (fibre)) ; • économiquement rentable pour une biomasse humide > 30%. 	<ul style="list-style-type: none"> • corrosion : matériaux résistants nécessaires ; • précipitation des solides (sels minéraux...) ; • catalyseurs onéreux pour certains (Pt, Ni) ; • cinétique complexe • thermodynamique complexe ;

Tableau 1-1 : Avantages et inconvénients de SCWG par rapport à HTG [19].

1.1.4 Conclusion

L'hydrogène, considéré comme une énergie du futur et un nouveau vecteur énergétique, attire de plus en plus l'attention. Mais les difficultés liées à sa production limitent encore son utilisation. Sa production de manière plus « propre » et économiquement intéressante devient un challenge pour le monde entier. Parmi les technologies innovantes, la conversion des biomasses est une voie prometteuse. Selon les différentes natures de biomasse entrante, plusieurs technologies peuvent être utilisées. Pour les biomasses sèches, la gazéification à haute température est plus efficace, néanmoins, pour la biomasse humide, la gazéification supercritique apparaît comme la meilleure technologie, même si elle est encore en phase de recherche en laboratoire.

Avant de présenter les procédés de gazéification de biomasse en eau supercritique, le chapitre suivant est consacré aux propriétés spécifiques de ce fluide.

1.2 Propriétés spécifiques de l'eau supercritique

L'eau supercritique, environ 10 fois moins dense que l'eau liquide et de constante diélectrique très faible, montre une complète miscibilité avec les gaz permanents (N₂, O₂ et CO₂...) et les substances organiques [21]. Elle présente également une haute

diffusivité et une faible viscosité. Ces propriétés de transport et de miscibilité influencent la cinétique de la réaction chimique en raison de l'amélioration des transferts de matière et de chaleur [22]. En jouant le rôle de solvant non-polaire, l'eau supercritique permet d'effectuer les réactions (la formation de liaison C-C et les réactions organométalliques catalysées...) généralement effectuées dans des solvants organiques, à des températures moins élevées. De plus, comme la structure de la molécule d'eau est inchangée, l'eau est toujours une molécule polaire qui réagit avec les ions [22]. Toutes ces propriétés confèrent à l'eau supercritique une haute réactivité permettant de développer des applications variées, notamment par le choix du couple (P, T) du processus. Les propriétés physico-chimiques de l'eau supercritique sont décrites dans cette partie. Elles peuvent être discutées de point de vue macroscopique et microscopique.

1.2.1 Point de vue macroscopique

Nous présentons les propriétés physico-chimiques de l'eau pure dans les domaines de température et de pression autour du point critique. Elles ont été calculées à l'aide du logiciel « Water & Steam » version 1.52 édité par Springer.

1.2.1.1 Diagramme d'état de l'eau pure

Le diagramme d'état de l'eau pure est présenté à la Figure 1-2.

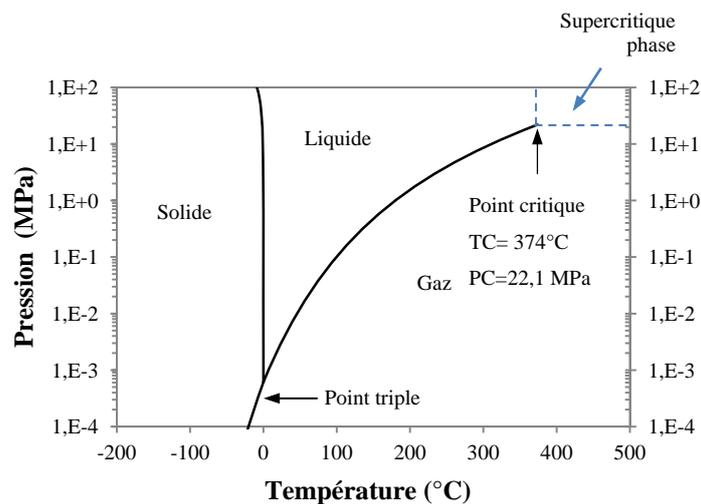


Figure 1-2 : Diagramme de phases de l'eau pure [23].

Sur ce diagramme, les équilibres diphasiques ou courbes de coexistence liquide-liquide-gaz ou solide-gaz sont représentés par des lignes continues. L'eau pure a la particularité de présenter une courbe d'équilibre solide liquide de pente négative avec

l'augmentation de la température. En dessous du point critique, la courbe de pression d'évaporation sépare le liquide de la phase gazeuse. La courbe d'équilibre liquide-gaz admet une limite au point critique, ($P_c=22,1$ MPa et $T_c=374^\circ\text{C}$). A l'approche de ce point, les propriétés des deux phases sont de plus en plus similaires et finalement identiques au point critique. Au-dessus du point critique, il existe une phase homogène, qui est appelée domaine supercritique, où les propriétés physiques changent complètement.

1.2.1.2 Masse volumique de l'eau pure

Les masses volumiques de l'eau liquide (25°C , 1 atm) et de la vapeur (100°C , 1 atm) valent respectivement $997,048\text{ kg m}^{-3}$ et $0,5974\text{ kg m}^{-3}$. L'évolution de la masse volumique de l'eau pure (calculée par le logiciel) en fonction de la température est présentée en Figure 1-3. Elle montre une forte diminution au voisinage de la température critique allant des valeurs proches de celle de l'eau liquide à celles de la vapeur d'eau.

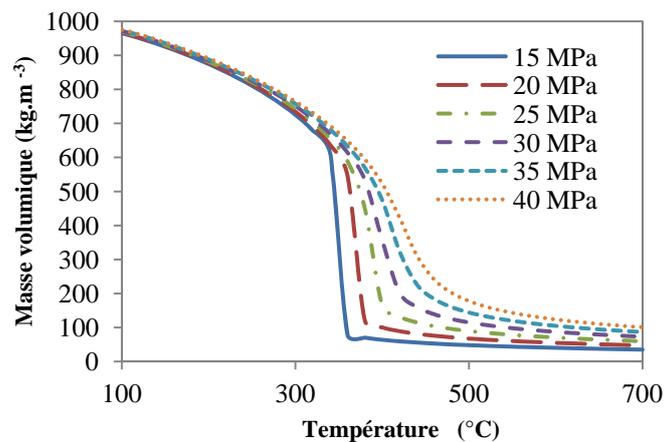


Figure 1-3: Variation de la masse volumique de l'eau pure en fonction de la température (de 100 à 700°C) et de la pression (de 15 à 40 MPa).

A pression constante, la masse volumique de l'eau pure diminue brutalement au voisinage du point critique. Cependant, cette diminution est d'autant plus abrupte que la pression est faible. Par contre, à température constante, la masse volumique de la phase supercritique augmente avec l'augmentation de la pression.

Le Tableau 1-2 regroupe quelques valeurs de la masse volumique calculée pour des couples température/pression sélectionnés. Le pouvoir de solvatation (discuté dans la partie 1.2.2.4) varie exponentiellement avec la masse volumique, il est donc sensible au couple température/pression considéré [24]. La masse volumique peut être

modifiée par un changement de pression et/ou de température ; l'effet le plus significatif est autour du point critique. Bien que le pouvoir de solvation de l'eau supercritique soit généralement plus faible que celui de l'eau liquide, elle est toujours un milieu réactionnel excellent par sa haute miscibilité avec les gaz.

Température (°C)	Pression (MPa)	Masse volumique (kg m ⁻³)
400	25	166,53
500	25	89,75
600	25	70,72
400	20	100,51
400	40	523,37

Tableau 1-2 : Valeur de la masse volumique de l'eau pure calculée pour des couples T et P définis.

1.2.1.3 Viscosité dynamique de l'eau pure

La Figure 1-4 représente l'évolution de la viscosité dynamique calculée de l'eau pure en fonction de la température et de la pression. L'eau pure a une viscosité dynamique de l'ordre de 10^{-3} Pa.s à pression et température ambiantes. La viscosité dynamique diminue lorsque l'eau est portée à l'état vapeur : à 1 atmosphère et 300°C, elle vaut 2.10^{-5} Pa.s. La Figure 1-4 montre que la viscosité dynamique diminue fortement avec la température jusqu'au point critique, puis sa valeur augmente légèrement. Jusqu'à 300°C et au delà de 500°C, la viscosité dynamique est peu sensible aux variations de température et de pression (dans les gammes étudiées). Par contre, comme pour la masse volumique, la chute brutale de la valeur de la viscosité dynamique est décalée et moins abrupte lorsque la pression augmente. Par exemple, pour une température de 500°C et une pression de 25 MPa, la viscosité dynamique vaut 3.10^{-5} Pa.s. La viscosité dynamique de l'eau supercritique est donc faible et proche de celle des gaz.

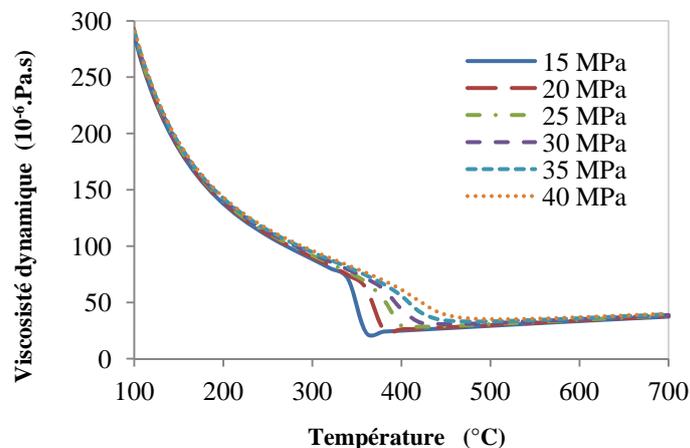


Figure 1-4 : Variation de viscosité dynamique de l'eau pure en fonction de la température (de 100 à 700°C) et de la pression (de 15 à 40 MPa).

Du point de vue du procédé, la diminution de la viscosité dynamique du milieu implique une résistance moindre à l'écoulement du fluide notamment dans des réacteurs continus à écoulement piston. Pour des réacteurs agités, la résistance à l'agitation diminuera avec la viscosité, ce qui réduit la problématique de l'échauffement local à puissance d'agitation constante.

1.2.1.4 Constante diélectrique de l'eau pure

La constante diélectrique est une propriété permettant d'interpréter les liaisons intermoléculaires formées entre le solvant et le soluté. En effet, un solvant et un soluté polaire peuvent établir des liaisons hydrogène entre eux au sein de la solution, la solubilisation est donc améliorée. Un solvant de constante diélectrique élevée est aussi capable de dissoudre les ions des sels pour les transférer en solution. Sous conditions normales, l'eau est miscible avec les sels et est immiscible avec les solvants apolaires, du fait de sa haute polarité (constante diélectrique = 78,5) et des liaisons hydrogène développées. Cependant, la constante diélectrique du fluide dépend de sa masse volumique. Comme celle-ci varie de manière importante entre les états liquides et supercritiques de l'eau, la constante diélectrique sera modifiée. De plus, cette propriété est utilisée pour moduler la cinétique de réaction, surtout pour des réactions impliquant les molécules polaires et/ou la transition de phase. En effet, une haute constante diélectrique réduit l'énergie libre de Gibbs de la réaction [22].

$$\Delta G = - \left(\frac{\mu^2}{r^3} \right) \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right) \quad [22] \quad \text{Équation 1-1}$$

où : ΔG est énergie libre de Gibbs (J mol^{-1}), μ est le moment dipolaire (Debye), r est la cavité de rayon (m), ε est la constante diélectrique (F m^{-1}).

Sachant que la température et la pression font varier cette constante, la cinétique de la réaction peut être contrôlée de cette manière [22].

La Figure 1-5 représente l'évolution de la constante diélectrique calculée pour l'eau pure, en fonction de la température et de la pression. La relation utilisée pour son calcul est proposée par Marshall *et al.* [25] :

$$\varepsilon_r = 1 + \left(\frac{a}{T} \right) \times \frac{\rho}{1000} + \left(\frac{b}{T} + c + d \times T \right) \times \left(\frac{\rho}{1000} \right)^2 + \left(\frac{e}{T} + f \times T + g \times (T)^2 \right) \times \left(\frac{\rho}{1000} \right)^3 + \left(\frac{g}{(T)^2} + \frac{i}{T} + g \right) \times \left(\frac{\rho}{1000} \right)^4 \quad \text{Équation 1-2}$$

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad \text{Équation 1-3}$$

où $a, b, c, d, e, f, g, h, i, j$ sont les paramètres d'ajustement², T est la température normalisée : $T (^{\circ}\text{C})/298,15$, ρ est la masse volumique normalisée : $\rho (\text{kg m}^{-3})/1000$, ε_r est la constante diélectrique relative, ε est la constante diélectrique (F m^{-1}), ε_0 est la permittivité du milieu de référence.

La constante diélectrique change drastiquement de l'état sous-critique à l'état supercritique, en effet, ε_r diminue jusqu'au point critique lorsque la température augmente. Cette valeur avant le point critique est environ équivalente à l'acétone sous conditions normales (solvants polaires). Par contre, au delà du point critique, et par exemple à 500°C et 30 MPa , cette valeur diminue jusqu'à 3, ce qui correspond à la valeur du n-hexane, solvant apolaire.

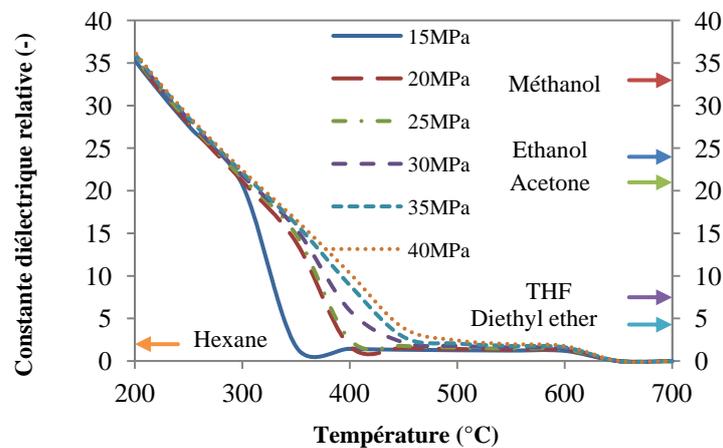


Figure 1-5 : Variation de la constante diélectrique relative de l'eau pure en fonction de la température (de 200 à 700°C) et de la pression (de 15 à 40 MPa). Les constantes diélectriques d'autres substances standards sont présentées comme référence. THF=tetrahydrofurane.

L'eau à l'état supercritique se comporte comme un fluide non polaire devenant un bon solvant pour les composés organiques. Cela favorise par exemple la réaction d'oxydation, d'autant plus que l'oxygène y est également totalement soluble. En contre partie, la solubilité des sels diminue très fortement et la plupart des espèces ioniques présentes en solution deviennent très peu solubles. Cette propriété apporte deux avantages au procédé hydrothermal :

- Séparation des sels facilitée par augmentation de la température à des pressions inférieures à P_C [26] ;

² $a=7,62571\text{E}+00$, $b=2,44003\text{E}+02$, $c=1,40569\text{E}+02$, $d=2,77841\text{E}+01$, $e=9,62805\text{E}+01$, $f=4,17909\text{E}+01$, $g=1,02099\text{E}+01$, $h=4,52059\text{E}+01$, $i=8,46395\text{E}+01$, $j=3,58644\text{E}+01$.

- Gazéification sans goudrons, parce que les précurseurs de la formation de charbons sont apolaires et donc dissous en eau supercritique puis gazéifiés en présence de catalyseur [27].

1.2.1.5 Produit ionique de l'eau pure

La variation du couple (P, T) influence aussi le produit ionique de l'eau pure. En effet, la Figure 1-6 présente la variation de la valeur absolue du logarithme du produit ionique calculé de l'eau en fonction de la température et de la pression.

La relation suivante, proposée par Uematsu [28], est utilisée pour le calcul :

$$\log Kw^* = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} + \frac{d}{T^3} + \left(e + \frac{f}{T} + \frac{g}{T^2} \right) \times \log \rho \quad \text{Équation 1-4}$$

où a, b, c, d, e, f, g sont les paramètres d'ajustement³, T est la température (K), ρ est la masse volumique (g cm^{-3}).

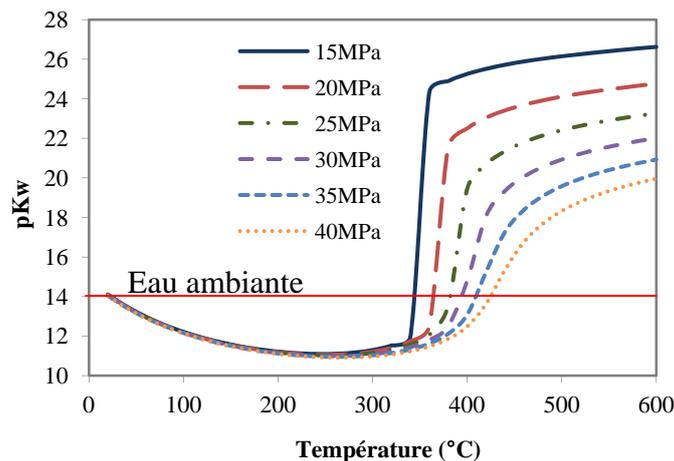


Figure 1-6 : Variation du produit ionique de l'eau pure en fonction de la température (de 200 à 600°C) et la pression (de 15 à 40 MPa).

Globalement, la concentration des ions est réduite de $10^{-14} (\text{mol kg}^{-1})^2$ sous conditions normales à moins de $10^{-20} (\text{mol kg}^{-1})^2$ dans l'eau supercritique [29]. L'eau supercritique a donc un pouvoir ionisant très inférieur à l'eau liquide ambiante. Cependant, le produit ionique ($10^{-14} (\text{mol kg}^{-1})^2$) augmente avec la température jusqu'à 300°C pour atteindre environ $10^{-11} (\text{mol kg}^{-1})^2$ [25]. Juste avant le point critique, quelle que soit la pression, l'eau peut dissoudre de manière encore plus efficace les sels. Au dessus de la température critique, le produit ionique diminue d'autant plus dramatiquement avec la température que la pression sont faibles. Cependant, à

³ a= -4,0980E+00, b=-3,2452E+03, c=2,2362E+05, d=-3,9840E+07, e=1,3957E+01, f=-1,2623E+03, g=8,5641E+05.

température fixée, il augmente avec la pression. La variation du produit ionique en fonction de la température peut être expliquée par l'endothermicité de la réaction d'auto-dissociation de l'eau lorsqu'elle est encore à l'état liquide [22]. A très haute température, la masse volumique et la constante diélectrique de l'eau sont très faibles, en conséquence, le pouvoir de solvation et de stabilisation des espèces ioniques diminue, ce qui conduit à une décroissance du produit ionique.

Jusqu'à une température de 350°C environ, l'eau peut jouer le rôle de catalyseur acide ou basique du fait de la valeur du produit ionique plus élevé qu'à température ambiante. Mais des études cinétiques montrent que certaines réactions de catalyse acido-basique sont moins sensibles à la variation du produit ionique que prévu [30]. En effet, à proximité du point critique, certaines réactions ne suivent pas la loi d'Arrhenius [31], [32]. Ceci implique qu'avant le point critique la vitesse augmente avec la température et à l'approche du point critique, cette vitesse diminue brutalement.

Lorsque le logarithme du produit ionique est inférieur à 14, les réactions de type ionique peuvent aisément se dérouler dans le milieu réactionnel puisque le solvant contribue à ioniser les molécules. Par contre, lorsque cette valeur est supérieure à 14, les réactions radicalaires peuvent se montrer prédominantes puisque les ions ne sont solubilisés qu'en quantités très faibles. Cependant, il est difficile d'affirmer dans quelle mesure un complexe activé polaire est influencé par la variation de la constante diélectrique ou une réaction catalytique acido-basique est influencée par la variation du produit ionique [22].

1.2.1.6 Enthalpie et capacité calorifique de l'eau pure

La connaissance de l'enthalpie du fluide sous certaines conditions permet de déterminer la quantité d'énergie à fournir ou à récupérer lors du changement des conditions opératoires. La Figure 1-7 montre la variation de l'enthalpie calculée du fluide en fonction de la température et à différentes pressions. Jusqu'à une température de 320°C environ, l'enthalpie de l'eau pure augmente linéairement et les valeurs ne dépendent pas de la pression. Au delà de cette température, un saut d'enthalpie est observé et celui-ci est d'autant plus important que la pression est élevée. Par contre, le saut est plus étalé lorsque la pression augmente. Ensuite, au delà du point critique, l'enthalpie augmente à nouveau linéairement avec la température et de

manière modérée. Ce saut d'enthalpie indique que plus la pression est faible, plus la quantité d'énergie à fournir à l'eau est importante pour passer de l'état sous-critique à l'état supercritique. Par exemple à 25 MPa, la différence d'enthalpie entre 360 et 400°C (donc le passage du point critique) nécessite environ 900 kJ kg^{-1} . A 40 MPa, un saut de 500 kJ kg^{-1} est observé entre 360 et 460°C, alors que le passage du point critique (autour de 374°C) à 40 MPa nécessite seulement 200 kJ kg^{-1} .

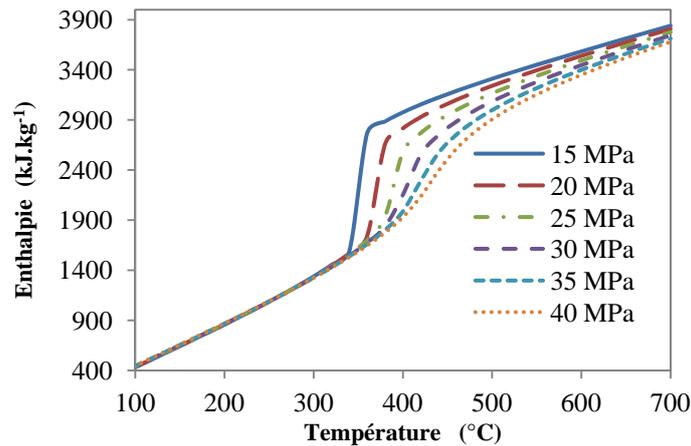


Figure 1-7 : Variation d'enthalpie de l'eau pure en fonction de la température (de 100 à 700°C) et de la pression (de 15 à 40 MPa).

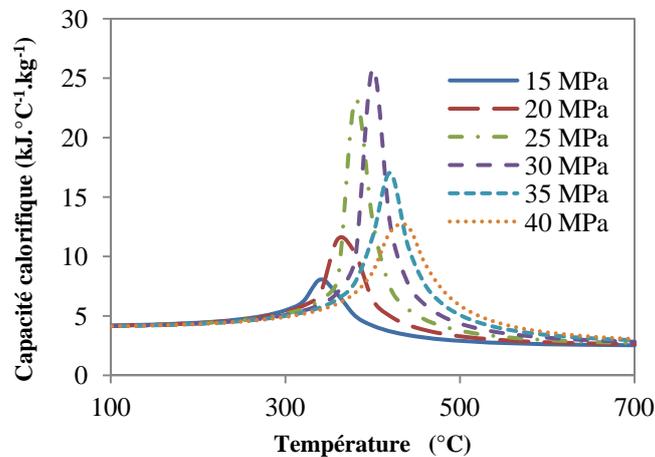


Figure 1-8 : Variation de capacité calorifique de l'eau pure en fonction de la température (de 100 à 700°C) et de la pression (de 15 à 40 MPa).

La Figure 1-8 présente la variation de la capacité calorifique calculée en fonction de la température et à différentes pressions. Jusqu'à environ 300°C, les valeurs de capacité calorifique sont identiques quelle que soit la pression et sont stables avec la température. Au delà de cette température, la capacité calorifique présente un pic en fonction de la température sur un domaine réduit mais variable en fonction de la pression. A partir d'environ 500°C, la capacité calorifique se stabilise à une valeur

inférieure à la valeur obtenue en conditions souscritiques. A T_C et P_C la capacité calorifique de l'eau atteint son maximum. Le profil de ces courbes est parfaitement en accord avec la variation de l'enthalpie de l'eau pure puisque d'une part le pic observé autour du point critique entraîne un saut d'enthalpie et d'autre part les valeurs stables du C_p de part et d'autre du point critique justifient une variation linéaire de C_p . Les profils des courbes de la capacité calorifique présentés à la Figure 1-8 varient en fonction de la pression. En effet, le maximum du pic se décale vers des températures plus élevées lorsque la pression augmente. Par contre la valeur maximale de ce pic augmente avec la pression entre 15 et 30 MPa, puis diminue jusqu'à 40 MPa. En dessous de 20 MPa, l'eau n'est à proprement parlé pas à l'état supercritique puisque la pression critique de 22,1 MPa n'a pas été franchie. Mais ceci indique qu'un effort énergétique important doit être consenti pour atteindre un domaine d'eau pure souscritique. Pour des pressions supérieures à 30 MPa, la capacité calorifique de l'eau pure diminue, alors le passage du point critique nécessite un effort énergétique plus modéré.

La quantité de chaleur à fournir pour le passage du domaine souscritique au domaine supercritique est d'autant plus importante que la pression sera proche de la pression critique. C'est une des raisons pour lesquelles beaucoup de réacteurs de conversion hydrothermale opèrent à 25 MPa et de 450 à 600°C; cela permet d'être suffisamment éloigné du point critique et ainsi de diminuer le coût énergétique pour franchir la température critique. Cette pression est aussi généralement choisie pour assurer la tenue en pression avec des épaisseurs de parois permettant un transfert thermique acceptable.

1.2.1.7 Conductivité thermique de l'eau pure

La variation de la conductivité thermique calculée de l'eau pure en fonction de la température est représentée en Figure 1-9. La conductivité thermique diminue progressivement jusqu'à 300°C, quelle que soit la pression, puis chute brutalement autour de la température critique. La conductivité thermique augmente ensuite légèrement avec la température. Lorsque l'eau se trouve à l'état supercritique, la conductivité thermique (λ : 0,1 à 0,13 W m⁻¹ K⁻¹) se situe à des valeurs intermédiaires entre celles de l'eau liquide (0,6 W m⁻¹ K⁻¹) et de la vapeur (0,025 W m⁻¹ K⁻¹).

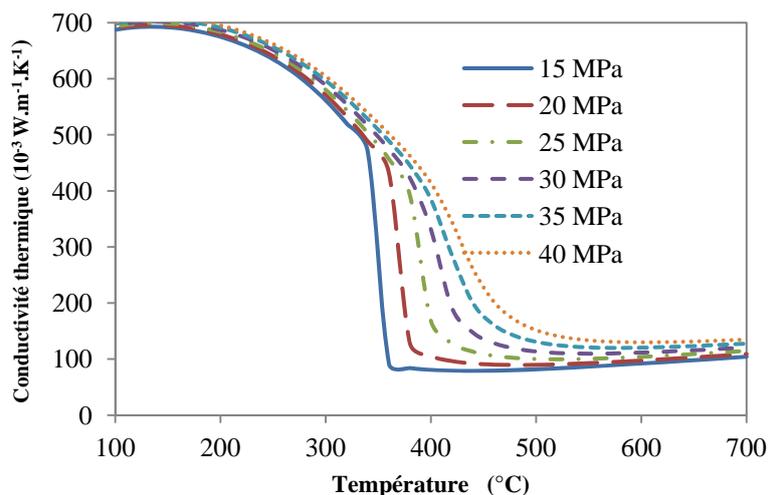


Figure 1-9 : Variation de conductivité thermique de l'eau pure en fonction de la température (de 100 à 800 $^{\circ}\text{C}$) et de la pression (de 15 à 40 MPa).

La valeur de la conductivité thermique de l'eau supercritique est bien inférieure à celle de l'eau liquide ce qui, du point de vue du procédé, indique que les échanges de chaleur seront moins efficaces que pour l'eau en conditions ambiantes.

L'ensemble des résultats de simulation des propriétés de l'eau pure font apparaître une rupture de comportement autour du point critique de l'eau qui peut être considérée comme un point de discontinuité de ses propriétés.

L'ajustement du couple (P, T) du système réactionnel eau/soluté permettra la modification des propriétés physiques et de la réactivité de l'eau et, par conséquent, l'état à l'équilibre du système.

1.2.2 Point de vue microscopique

L'eau sous ou supercritique est à la fois un solvant et un réactif. Ses propriétés physico-chimiques présentées précédemment permettent de comprendre le comportement du fluide sous hautes températures et pressions. Cependant, en présence de solutés, ces propriétés générales peuvent être légèrement modifiées ou décalées du fait du mélange et de l'interaction entre les molécules. En tant que réactif, l'eau doit donc entrer en contact avec les molécules de soluté et réagir en créant de nouvelles liaisons, en transférant des atomes, des électrons... L'étude de la structure microscopique de ce fluide est présentée ci-après pour expliquer sa réactivité.

1.2.2.1 Fréquence de collisions

Une réaction chimique ne peut avoir lieu que lorsque les molécules de réactifs entrent en contact et ceci se traduit par la fréquence de collision entre les particules, ce qui impacte la constante de vitesse de réaction. Plus cette fréquence de collision augmente, plus la cinétique de la réaction considérée va augmenter. Cependant, l'encombrement stérique des molécules impliquent des collisions efficaces (conduisant à la réaction chimique) et des collisions élastiques. Les facteurs influençant cette probabilité de rencontre reposent sur des facteurs tels que la distance séparant les molécules, la distance nécessaire à l'établissement de la liaison chimique (minimum d'énergie potentielle), le mouvement de la molécule (diffusion, convection naturelle ou forcée, migration, énergie interne), son encombrement stérique, la concentration etc...

A l'état supercritique, la densité de l'eau pure est d'environ 100 kg m^{-3} et donc environ 100 fois plus importante qu'à l'état vapeur (P ambiante). L'eau supercritique est donc plus ordonnée qu'un gaz (diminution de l'entropie) et la distance intermoléculaire est plus faible. Cependant, cette distance est plus élevée que pour l'eau à l'état liquide. La distance à parcourir est donc moindre par rapport à un gaz pour atteindre la distance intermoléculaire correspondant au minimum d'énergie potentielle de formation de la liaison.

L'énergie cinétique de la molécule, augmentant avec la température, permet de mettre en mouvement les molécules. Plusieurs facteurs influencent la vitesse de déplacement :

- Diffusion : le mouvement global des molécules se fait dans le sens inverse du gradient de concentration : les molécules se déplacent pour homogénéiser la concentration dans le média. La phase supercritique ne peut pas être assimilée à un gaz ni à un liquide, mais celle-ci ressemble à un brouillard s'apparentant plus à un état gazeux que liquide. Les coefficients de diffusion en phase gaz sont de l'ordre de 10^{-5} à $10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, alors qu'en phase liquide ils diminuent autour de 10^{-10} à $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Des simulations conduisent à des valeurs de coefficients de diffusion d'alcalins (sous forme ionique ou non) de l'ordre de $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ dans des conditions de densité de 350 kg m^{-3} [33]. Les auteurs montrent que plus la densité diminue, plus le coefficient de diffusion de l'espèce non chargée augmente. L'estimation du coefficient de diffusion de la pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $M = 79 \text{ g mol}^{-1}$) dans un système eau supercritique est de

l'ordre de $10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 400°C et $24,2 \text{ MPa}$ [34]. La diffusion dans l'eau supercritique semble donc être intermédiaire entre une phase liquide et une phase gazeuse et non négligeable dans la prise en compte des mouvements des molécules ;

- Migration : les espèces chargées se déplacent sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique. Ce facteur peut être négligé car il n'y a pas de champ électrique appliqué ;
- Convection : les espèces se déplacent sous l'effet d'une force extérieure dans le cas de la convection forcée (agitation, pompe...) ou sous l'effet d'un gradient de température (convection naturelle). En milieu supercritique les gradients de température peuvent survenir au sein du milieu et donc augmenter ou diminuer la part de convection naturelle en fonction des procédés utilisés.

Enfin, lorsque les molécules subissent un choc, l'orientation et la configuration de chacune d'elles permettra ou non de réaliser les liaisons nouvelles.

En résumé, l'eau à l'état supercritique augmente la vitesse de réaction car :

- Etant un solvant, sa concentration est élevée et elle augmente la vitesse de la réaction ;
- La température du milieu étant élevée, la vitesse de réaction augmente le plus souvent avec la température lorsque la loi d'Arrhenius est applicable ($E_A > 0$) ;
- Par rapport à l'eau liquide, l'eau supercritique présente aussi une meilleure diffusivité, ce qui augmente la fréquence de collisions et donc la vitesse de réaction.

La vitesse de la réaction ne dépend pas seulement de la fréquence de collision. En effet, le choc entre les particules doit transformer leurs énergies cinétiques en une énergie potentielle dont la valeur doit être supérieure à l'énergie d'activation de la réaction. A ce stade, les molécules forment un complexe activé (très instable) qui donne lieu aux produits (réaction concertée) ou à un intermédiaire réactionnel (ionique ou radicalaire). La nature du solvant influence la stabilité des intermédiaires réactionnels de par sa polarité et sa nature (protique ou aprotique). En général, les intermédiaires réactionnels ioniques (carbocations/anions rencontrés en synthèse organique) sont stabilisés par des solvants polaires qui polarisent encore plus la

liaison à rompre et donc rendent la paire d'ions lâche. Les solvants aprotiques polaires solvatent bien les ions et les solvants protiques polaires mettent en jeu des réactions acide-base. Les solvants apolaires solvatent des molécules apolaires. L'eau supercritique présente un produit ionique très inférieur à celui de l'eau à température ambiante, l'existence de molécules ioniques est donc réduite ce qui diminue alors, par l'effet de la concentration, les vitesses des réactions mettant en jeu des intermédiaires réactionnels ioniques. Les vitesses des réactions radicalaires sont alors prédominantes dans les mécanismes de réaction, mais pas forcément accélérées par l'effet de solvant. Par contre la formation du radical nécessite une énergie d'activation plus élevée qu'un intermédiaire réactionnel ionique, et comme à hautes températures ce transfert énergétique est facilité, alors la réaction peut être accélérée.

1.2.2.2 *Moment dipolaire*

L'eau est une molécule dont le moment dipolaire est non nul (1,85 D à 25°C et 1 Celui-ci est dû à la structure électronique tétraédrique de la molécule provenant de l'hybridation des orbitales atomiques de l'oxygène. A l'état liquide, ce moment dipolaire implique des interactions entre les molécules d'eau et se traduit notamment par les liaisons hydrogènes (liaisons de faible énergie de type Van der Waals). Cependant, au passage du point critique, il apparaît que le milieu devient de plus en plus apolaire, cela indique que le moment dipolaire du solvant diminue radicalement pendant que la structure de la molécule reste inchangée. Des expériences de diffractions de neutrons et/ou des simulations ont été réalisées par différents chercheurs ([35], [36], [37], [38]) pour essayer de comprendre le phénomène. Boero *et al.* [39] ainsi que Bushuev et Davletbaeva [40] expliquent que le changement de polarité du solvant proviendrait des différents dimères et associations de molécules en clusters au passage puis au-delà du point critique. Ces structures représenteraient alors des fragments non tétraédriques de moment dipolaire total différent de celui de l'eau liquide. Les travaux de Bushuev et Davletbaeva [40] qui comparent des résultats de simulation avec des mesures de concentrations de dimères bifurqués (Figure 1-10(a)) et de dimères inversés (Figure 1-10(b)) montrent que la concentration de ces dimères augmente en conditions supercritiques. En particulier la concentration du dimère inversé, de moment dipolaire global nul, conférant au solvant un caractère apolaire de plus en plus affirmé.

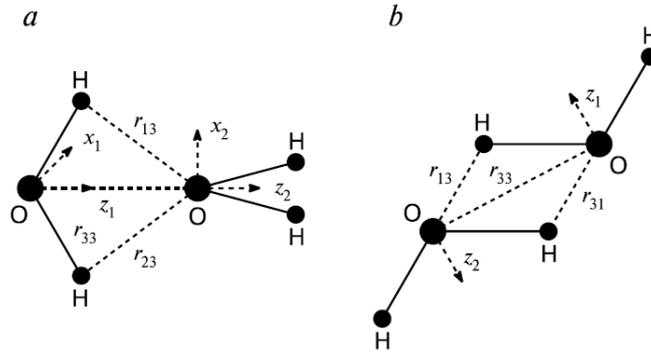


Figure 1-10 : Dimères de l'eau sous forme bifurquée (a) et inversée (b) d'après Bushuev et Davletbaeva [40].

Les conditions opératoires sélectionnées par les auteurs se situent dans la zone de transition entre le système diphasique et la phase supercritique. A 400°C et 50 MPa (ce qui correspond à une masse volumique de 577,8 kg m⁻³), les concentrations du dimère bifurqué et du dimère inversé valent respectivement 5,05 et 10,4 dimères pour 100 molécules d'eau. Les valeurs obtenues pour l'eau liquide aux conditions ambiantes représentent 4,52 dimères bifurqués et 6,46 dimères inversés pour 100 molécules d'eau. Les conditions supercritiques doivent conduire à des masses volumiques 5 fois plus faibles et les proportions de dimères seront en conséquence augmentées. Cependant, les auteurs expliquent que leurs travaux doivent être complétés car les dimères étudiés n'impliquent que deux molécules d'eau alors que les clusters peuvent mettre en jeu plusieurs molécules et même plusieurs dimères lesquels porteront des moments dipolaires globaux différents.

1.2.2.3 Liaisons hydrogène

Dans l'eau liquide sous conditions normales, les molécules sont proches puisque la phase est dense. De plus, la structure géométrique tétraédrique de la molécule permet d'envisager un nombre important de directions pour les liaisons hydrogène. En général, chaque molécule d'eau est entourée de 4 à 5 autres molécules d'eau avec lesquelles elle réalise des liaisons hydrogène. Cependant ces liaisons ne sont pas stables et se forment ou se brisent avec une cinétique rapide. Pour simplifier, l'eau en phase liquide est en fait constituée de molécules libres et d'amas de molécules liées qui ne sont pas figés dans l'espace et le temps [41]. En eau supercritique, le nombre moyen de molécules d'eau qui s'agrègent par des liaisons hydrogène, et la durée de vie de ces liaisons diminuent avec l'augmentation de la température et la diminution de la masse volumique [42], [43], [44]. Ceci s'explique en partie par l'éloignement

des molécules (phase plus dispersée) et par l'agitation thermique. Des mesures expérimentales prouvent que les liaisons hydrogène existent toujours même à faible densité (par exemple à 0,2 ou 0,3 g cm⁻³) [45]. Des expérimentations de ¹⁷O-RMN confirment les expérimentations réalisées en ¹H-RMN et démontrent que les liaisons hydrogène existent à 400°C et 25 MPa mais elles se trouvent en nombre limité car les auteurs [46] estiment leur représentativité à 0,05 sur une échelle de 0 (phase gaz idéal) à 1 (phase liquide). Le nombre moyen de molécules réalisant des liaisons hydrogène est estimé supérieur à 1 [47] car le « turn-over » est extrêmement élevé dans ces conditions en raison de la température et des mouvements de rotation moléculaire extrêmement rapides à ces températures [46]. Par rapport à l'eau liquide, très peu de clusters larges contenant plus de 20 molécules existent sous ces conditions [22]. Alors ces différences de densité locale, autrement dit cette hétérogénéité de densités, sont extrêmes dans l'eau autour du point critique [22]. En eau supercritique, la rapide formation et disparition de liaisons hydrogène favorise la mobilité des molécules d'eau non liées, ce qui augmente l'auto diffusivité [48], [49] et influence le transfert énergétique entre le solvant et les molécules de soluté très réactives. La déstabilisation du réseau des liaisons hydrogène en raison de liaisons non tétraédriques [40] conduit aussi à une haute concentration locale de H⁺ et OH⁻ et à une mobilité accrue vers les clusters ce qui augmente la réactivité [22], [44].

1.2.2.4 Solvation

La solvation des ions (ou des molécules) dans un milieu est régie par des mécanismes identiques. Autour de l'ion se crée en premier lieu la première sphère de solvation. Celle-ci est constituée de molécules de solvant (en général orientées) qui sont très peu mobiles car elles créent des liaisons de faible énergie avec l'ion. Autour de cette première couche s'ajoute la deuxième sphère de solvation. Elle contient des molécules de solvant qui ne sont pas liées directement à l'ion et qui subissent donc moins d'interactions. Ces molécules s'échangent facilement avec d'autres molécules « libres » contenues dans le reste de la solution. La présence de ces couches implique une densité plus importante des molécules de solvant autour de la molécule de soluté, par rapport à la densité de solvant dans le reste de la solution. Ce schéma est cependant le nombre de molécules impliquées, leur orientation et donc la taille des sphères primaires et secondaires sont variables en fonction des solutés, des solvants et des caractéristiques du système (P, T,...).

- Cations :

Les résultats de modélisation et les mesures [50], [51] montrent que la densité du solvant à proximité du cation reste élevée et la sphère primaire reste intacte. Cependant, pour des ions monovalents, la densité des molécules de solvant au-delà de la couche de solvation primaire est beaucoup plus faible. Pour les cations divalents, la deuxième sphère de solvation résiste aux hautes températures, même si elle n'est pas aussi visible qu'aux conditions ambiantes [52]. Par exemple, la densité locale des molécules d'eau autour des cations monovalents (Na^+ , K^+) a été calculée dans l'eau supercritique et se trouve 9 à 20 fois plus importante que la densité dans le reste de la solution [53], [54].

- Anions :

La simulation de la solvation des anions montre que la sphère primaire est faiblement conservée [55] et l'énergie de solvation devient fonction du diamètre de l'anion. Par exemple, les ions hydroxydes et chlorures présentent des énergies proches en eau supercritique, ce qui rend leurs constantes d'équilibre acido-basique quasi équivalentes et donc dans la gamme des acides faibles. La dissolution des sels dans l'eau ambiante est réalisée en solvant séparément les anions et les cations. En eau supercritique, les sels sont solvatés en paire d'ions ou éventuellement sous forme de clusters (NaCl [56], LiCl [57], et ZnBr_2 [58]). Ceci implique que les sels ne sont plus dissociés et qu'aux plus faibles masses volumiques, la distance séparant les molécules d'eau est néfaste pour maintenir la solvation des sels, même sous forme de clusters. Dans ces conditions, la précipitation des sels ne peut pas être évitée. Le degré de dissociation augmente avec la densité et lorsque la concentration diminue [59].

- Effet structurant :

Le fort effet structurant des ions peut prendre place dans l'explication de la dépendance du produit ionique en fonction de la température [60], [61]. Dans cette étude, la première sphère d'hydratation est relativement stable et les transferts de charges entre OH^- et toutes les sphères de solvation ont été calculées. Ces travaux ont montré que plus la température augmente, plus l'effet des sphères de solvation (au-delà de la première) diminue. Les ions issus de la dissociation de l'eau sont alors

moins fortement isolés par les sphères de solvation et leur concentration « libre » diminue. En conséquence, le produit ionique de l'eau diminue.

L'eau est non seulement un bon solvant, elle est également un bon réactif, grâce à ses propriétés physico-chimiques du point de vue macroscopique et microscopique. Une synthèse globale des différentes applications de l'eau supercritique sera présentée dans le chapitre suivant.

1.2.3 Intérêts et applications de l'eau supercritique

Les intérêts d'utiliser l'eau sous-supercritique comme milieu réactionnel sont résumés comme suit :

- La miscibilité complète de l'eau supercritique et des gaz, ainsi que des composés organiques, permet de créer un milieu réactionnel homogène sans limites de transfert interphasique. De cette façon, la réaction devient très rapide et complète. En outre, l'eau supercritique est aussi un milieu réactionnel excellent pour les catalyseurs hétérogènes, car la vitesse de diffusion élevée évite les limitations de transfert de matière et la bonne solubilité empêche la formation de coke ou l'empoisonnement du catalyseur [62] ;
- La constante diélectrique, ajustée par la température et la pression, permet d'influencer la vitesse des réactions chimiques. Une constante diélectrique élevée réduit l'énergie d'activation de la réaction avec une polarité de l'état de transition plus élevée que celle de l'état initial. De cette façon, en ajustant la constante diélectrique, la vitesse de réaction devient contrôlable [62] ;
- La haute pression accélère la vitesse des réactions radicalaires des petites molécules mais réduit la vitesse dans le cas de grandes molécules à cause de l'effet de cage [62] ;
- L'eau agit comme un catalyseur acide ou basique très efficace [63] ;
- La chimie ionique peut être améliorée dans la zone de faible produit ionique en ajustant les propriétés de température et de pression [63] ;
- Les réactions peuvent être auto-catalysées par des produits de réaction (par exemple : les complexes organométalliques) dans l'eau [63] ;

La combinaison des propriétés de l'eau supercritique apporte des applications différentes qui sont présentées dans le Tableau 1-3:

Application	Propriétés exploitées
Réaction chimique [64]	Haute miscibilité pour le composé organique, Concentration d' H^+ et OH^- variable
Oxydation de déchets [65]	Haute miscibilité pour le composé organique et l'oxygène, vitesse de réaction
Synthèses hydrothermales [66]	Solubilités
Réduction de masse de résines (déchets) radioactives [67]	Haute miscibilité pour le composé organique et l'oxygène, vitesse de réaction, solubilité
Conversion de biomasse [68]	Haute miscibilité pour le composé organique
Gazéification de biomasse [69]	Haute miscibilité pour le composé organique
Synthèse de nanoparticule [70]	Faible solubilité des sels

Tableau 1-3 : Applications de l'eau supercritique.

1.3 Procédés de gazéification en eau supercritique

1.3.1 Introduction

L'idée de la gazéification hydrothermale de la biomasse est basée sur les propriétés particulières de l'eau sous ou supercritique qui joue à la fois le rôle de solvant et de réactif. Sous des conditions opératoires autour et au-delà du point critique, le milieu réactionnel est homogène ; la biomasse est rapidement décomposée en petites molécules, puis est gazéifiée en gaz riche en H_2 , CO , CH_4 , CO_2 . En outre, la haute efficacité de la réaction chimique peut être obtenue dans le cas où le mélange de l'eau et des composés organiques est parfait, le processus n'étant pas limité par le transfert de matière. Le schéma bloc de la Figure 1-11 présente les principales étapes de la gazéification en eau supercritique de la biomasse.

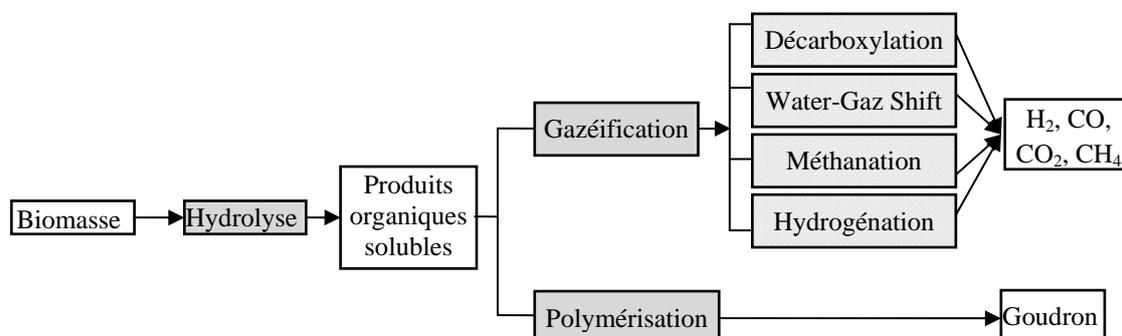


Figure 1-11 : Schéma simplifié de la gazéification hydrothermale de la biomasse.

Selon les conditions réactionnelles et le produit gazeux ciblé, les procédés peuvent être divisés en trois catégories pour la gazéification de la biomasse [71]. En représentant la biomasse avec la formule $C_xH_yO_z$, les réactions suivantes sont mises en jeu :

- Reformage en phase aqueuse (APR [16], [72], [73]), les composés initiaux de la biomasse (glucose, sorbitol, glycérol, méthanol et glycol) sont gazéifiés en hydrogène et dioxyde de carbone en présence d'un catalyseur hétérogène (Pt, Ni, Ru, Rh, Ir, Pd) aux alentours de 215-265°C.



- Gazéification catalytique en eau sous-critique aux alentours de 350°C, dans la phase liquide, ou autour de 400°C, à l'état supercritique [16], [74]. La biomasse ou un composé organique est gazéifié principalement en méthane et dioxyde de carbone, en présence d'un catalyseur hétérogène.



- Gazéification en eau supercritique (SCWG) : la biomasse ou les composés organiques sont gazéifiés principalement en hydrogène et dioxyde de carbone avec ou sans catalyseur [15], [75]. Efficacité et sélectivité sont forcément dépendantes de la température. L'effet de la gazéification augmente avec la température.



1.3.2 Influence des paramètres opératoires

La gazéification de la biomasse est fortement influencée par les paramètres opératoires, tels que : la température, la pression, la concentration, le temps de séjour et le catalyseur.

1.3.2.1 Concentration

La concentration de la solution est un facteur important pour la gazéification de la biomasse. Lorsque la concentration est très élevée, la gazéification est moins efficace, même pour des temps de réaction longs. Ceci s'explique en particulier au travers des équilibres thermodynamiques comme le montre la Figure 1-12 (a) [76] et les résultats expérimentaux le confirment (Figure 1-12 (b)) [77].

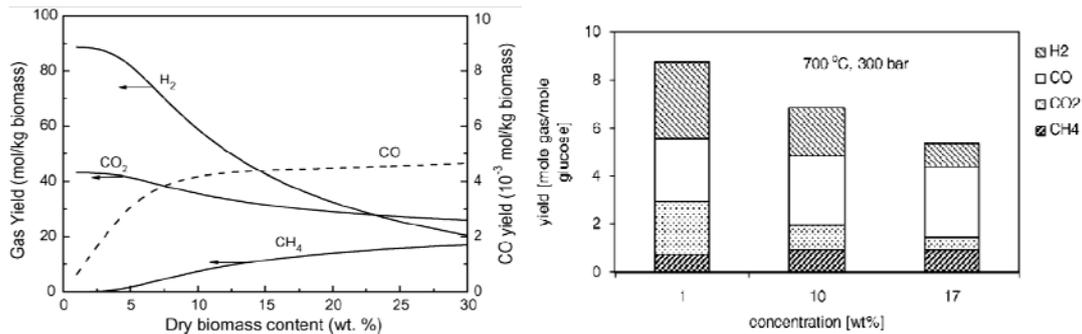


Figure 1-12 : (a) Rendement de gaz à l'équilibre en fonction de la concentration de la biomasse à 600°C et 25 MPa [76] et (b) Gazéification du glucose en fonction de la concentration à 700°C et 30 MPa : rendement de gaz[78].

La Figure 1-12 (a) et la Figure 1-12 (b) montrent que les produits de gazéification contiennent principalement H₂ et CO₂ lorsque la concentration de la biomasse est faible, par contre le rendement de CH₄ est élevé quand la teneur en biomasse est importante. De plus, la Figure 1-12 (b) indique aussi que l'efficacité de la gazéification est inversement proportionnelle à la concentration de biomasse. Ce phénomène peut provoquer la formation de charbons et de goudrons, obstruant le réacteur. Donc, la gazéification d'une biomasse à haute teneur est difficile à maîtriser. Selon les résultats d'Antal *et al.* [75], la haute température, la vitesse de chauffe élevée et l'utilisation de catalyseur permettent d'améliorer la gazéification de la biomasse fortement concentrée.

1.3.2.2 Température

La température montre un effet significatif sur la gazéification de biomasse en eau supercritique. Lu *et al.* [76] ont modélisé l'équilibre chimique de la biomasse (sciure de bois) sous les conditions hydrothermales en minimisant l'énergie libre de Gibbs. La Figure 1-13 (a) présente le rendement de gaz théoriquement obtenu à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température (400-800°C) sous 25 MPa en utilisant une solution chargée à 5% en masse de biomasse. Les produits principaux sont H₂, CH₄, CO et CO₂. À l'équilibre, le rendement de H₂ et CO₂ augmente avec l'augmentation de température, et celui de CH₄ décroît rapidement. Le rendement en CO augmente, puis diminue lorsque la température augmente de 400 à 800°C. Le rendement maximal d'hydrogène atteint 88,623 mol kg⁻¹ de biomasse sèche à 600°C. En conséquence, une température plus élevée n'est pas nécessaire pour la production d'hydrogène.

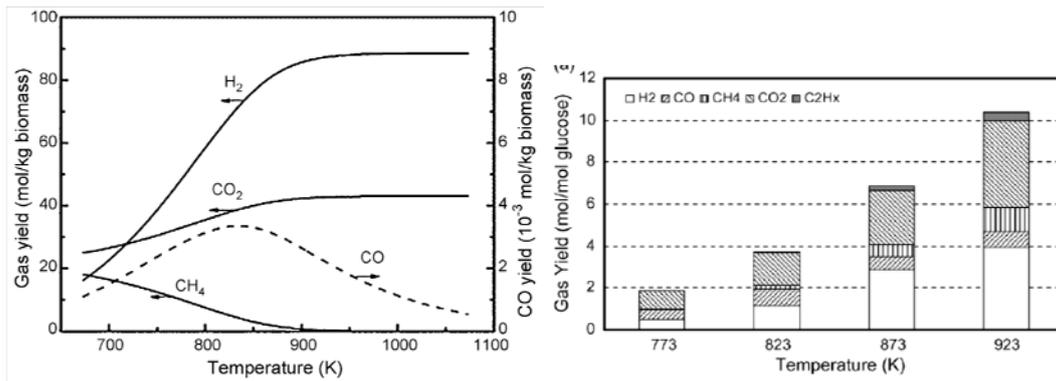


Figure 1-13 : (a) Rendement de gaz à l'équilibre en fonction de la température à 25 MPa avec 5% en masse de biomasse [76] et (b) Gazéification de 0,1 M glucose à 25 MPa en fonction de la température, rendement de gaz [79].

Expérimentalement, les résultats suivent la tendance obtenue par le modèle, une température plus élevée accélère la réaction, augmente l'efficacité de gazéification et améliore la sélectivité de l'hydrogène. De plus, une élévation rapide de température permet d'améliorer la gazéification de biomasse. La Figure 1-13 (b) montre l'effet de la température sur la gazéification du glucose en eau supercritique [80]. Les résultats expérimentaux retracent correctement les données thermodynamiques du point de vue de la quantité d'hydrogène et du monoxyde de carbone. Par contre, la quantité de dioxyde de carbone augmente de manière plus importante et la quantité de méthane augmente alors que le modèle thermodynamique utilisé prévoit sa diminution. La modélisation et les expériences prouvent que la température a un effet significatif sur la gazéification de biomasse en eau supercritique.

1.3.2.3 Pression

L'influence de la pression est représentée à la Figure 1-14 en suivant la modélisation thermodynamique de l'équilibre proposée par Lu *et al.* [76] et selon les résultats expérimentaux à la Figure 1-15 [17]. La Figure 1-14 montre que la pression influence peu la composition du gaz dans la gamme étudiée entre 20 et 35 MPa, mais le rendement à la gazéification diminue légèrement avec la pression. L'hydrogène est le gaz formé en plus grande quantité molaire et sa part diminue légèrement. Le dioxyde de carbone reste en quantité à peu près constante mais elle est inférieure à la quantité d'hydrogène. La part de méthane augmente légèrement tandis que la quantité de monoxyde de carbone diminue et se trouve en très faible quantité en comparaison avec les autres gaz formés au cours de la gazéification.

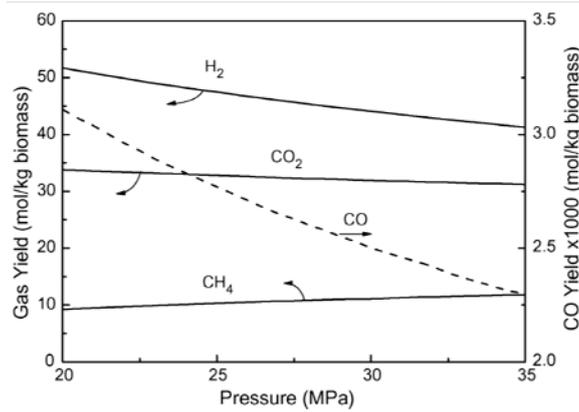


Figure 1-14: Rendement de gaz à l'équilibre en fonction de la pression (20-35 MPa) et à 500°C avec 5 % en masse de biomasse [76].

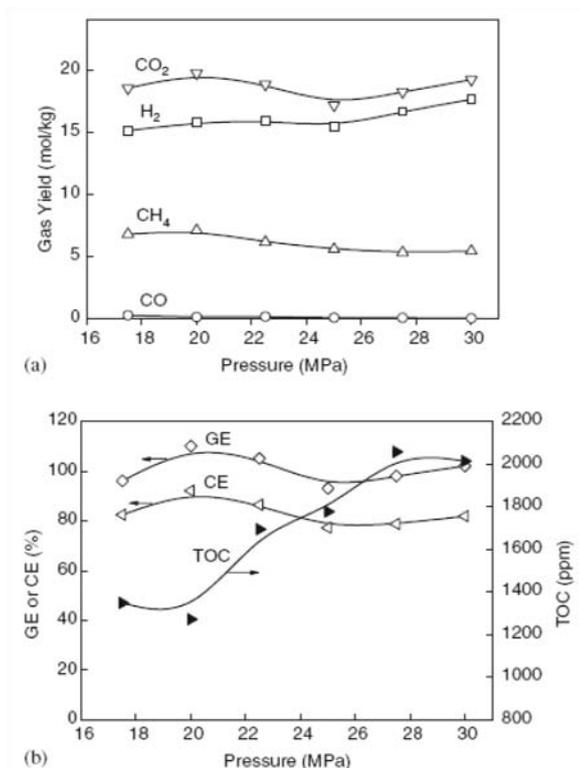


Figure 1-15: Gazéification de biomasse (2 % en masse de sciure de bois+2% en masse deCMC) en fonction de la pression à 650°C : (a) rendement de gaz (b) GE (efficacité de gazéification) ; CE (efficacité de conversion du carbone) [17].

La Figure 1-15 montre que le rendement d'hydrogène, l'efficacité de la gazéification (G_E)⁴ et l'efficacité de la conversion de carbone (C_E)⁵ ne sont pas monotones en fonction de la pression, lorsque la pression est proche de la pression critique. Mais le rendement en hydrogène, la G_E et la C_E augmentent un peu quand la pression augmente de 25 à 30 MPa. Les valeurs de carbone organique total (COT) dans la

⁴ G_E est l'efficacité de la gazéification, $G_E = \text{masse de gaz produit} / \text{masse de biomasse sèche initiale}$.

⁵ C_E est l'efficacité de la conversion de carbone, $C_E = \text{masse de carbone dans le gaz produit} / \text{masse de carbone dans la biomasse sèche initiale}$.

phase liquide augmentent avec la pression. Ceci implique que la haute pression favorise la formation de produits liquides.

La pression a des effets complexes sur la gazéification de la biomasse en eau supercritique. Les propriétés de l'eau : masse volumique, constante diélectrique, produit ionique augmentent avec la pression à température constante. En conséquence, la vitesse de la réaction ionique croît tandis que celle de la réaction radicalaire décroît lorsque la pression augmente. Les deux types de réactions ont été présentés dans la partie 1.4.4.1. Pour la réaction ionique, la haute pression favorise la dissociation de l'eau, donc les concentrations de H^+ ou de OH^- augmentent. La présence de ces ions catalyse les réactions hétérolitiques, comme par exemple : l'hydrolyse de composés organiques. Par contre, pour la réaction radicalaire : la haute pression augmente relativement la masse volumique, la viscosité dynamique, la constante diélectrique et diminue la capacité de solvatation des composés organiques puisque le produit ionique de l'eau est plus important. La réaction radicalaire dans un solvant dépend essentiellement de la diffusion des substances ; un solvant de viscosité plus élevée limite la diffusion des solutés. Donc, la haute pression défavorise la décomposition de la biomasse par la réaction radicalaire.

Puisque la pression influence l'équilibre entre réaction ionique et réaction radicalaire, il existe probablement une pression optimale donnant une prédominance du type des réactions souhaitées. De plus, il faut noter que la pression n'a pas un effet significatif pour la gazéification quantitative de biomasse.

1.3.2.4 Régime d'écoulement (agitation et temps de séjour)

A l'échelle du laboratoire, les réacteurs utilisés peuvent être divisés en quatre catégories : le réacteur batch non agité, le réacteur batch agité, le réacteur agité continu et le réacteur tubulaire continu. Le réacteur (parfaitement) agité assure l'homogénéité de la phase fluide. Ceci est très important pour les réactions de catalyse hétérogène. Différents types d'agitateurs sont employés en fonction du design du réacteur [81]. La littérature présente très peu d'analyses quantitatives portant sur l'influence de l'agitation sur la gazéification en eau supercritique.

Pour les réacteurs tubulaires continus, le régime d'écoulement et le temps de séjour sont fonction du débit du fluide. La biomasse peut être rapidement décomposée en eau supercritique. Parfois, quelques secondes suffisent pour achever la gazéification. Lee

et al. [82] montrent que les rendements des gaz sont presque constants à 700°C et sont indépendants du temps de séjour à partir 10,4 s, pour une solution 0,6 M de glucose, gazéifiée à 28 MPa (Figure 1-16).

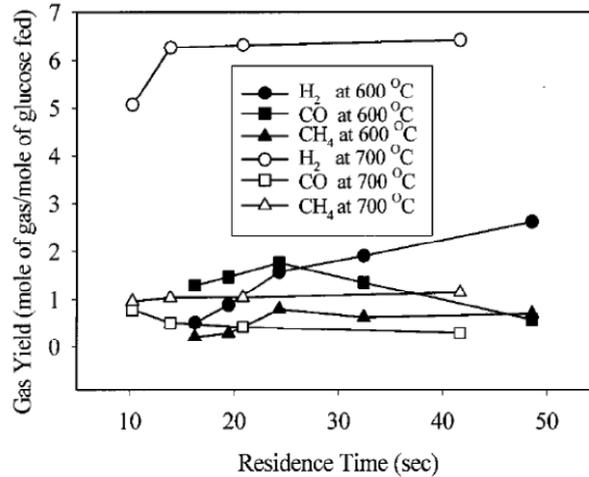


Figure 1-16 : Rendement de gaz lors de la gazéification du glucose (0.6 M) en fonction du temps de séjour à 700°C et 28 MPa [82].

La réaction du « water-gas shift » à cette température conduit à un rendement d'hydrogène élevé et un rendement de monoxyde de carbone faible. Pour la biomasse réelle (bois), Lu *et al.* [17] considèrent qu'un plus long temps de séjour est favorable à la gazéification. Dans ce cas, les rendements d'H₂ et CH₄ augmentent fortement lorsque le temps de séjour augmente de 9 à 46 s. Cependant, le rendement de CO diminue avec l'augmentation du temps de séjour. G_E et C_E augmentent aussi avec le temps de passage.

1.3.2.5 Catalyseur

L'utilisation d'un catalyseur (NaOH, K₂CO₃, Ni, Charbon actif...) permet :

- D'abaisser la température de réaction ;
- D'améliorer le rendement de la gazéification ;
- De modifier la composition du gaz obtenu.

Les mécanismes des réactions catalytiques sont présentés dans la partie 1.4.4.4. La comparaison de différents catalyseurs a été effectuée par Pei *et al.* [83] et est présentée à la Figure 1-17 et à la Figure 1-18 pour le cas de la gazéification des coques d'arachide. Elle a été conduite à 400°C, 22-24 MPa en utilisant différents catalyseurs : Raney-Ni, Ca(OH)₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, NaOH, KOH, LiOH et ZnCl₂.

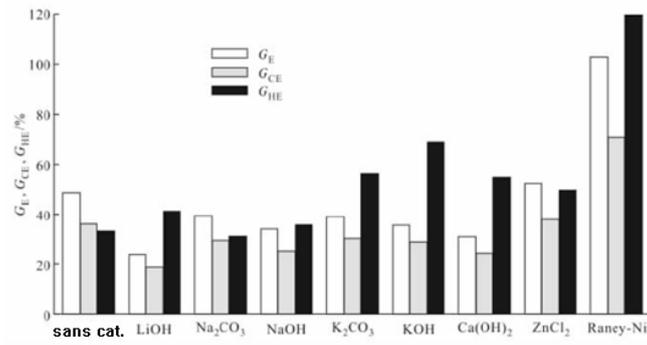


Figure 1-17 : Comparaison des activités des différents catalyseurs lors de la gazéification des coques d’arachide (400°C, 22-24 MPa) [83].

La Figure 1-17 montre l’effet de l’activité des catalyseurs sur les taux de conversion. Elle indique qu’à basse température (400°C), les catalyseurs alcalins ont moins d’influence sur le taux de gazéification total (G_E), sur la gazéification du carbone (G_{CE} ⁶) et sur la gazéification en hydrogène (G_{HE} ⁷) que le catalyseur Raney-Ni. Le catalyseur Raney-Ni influence plus significativement G_E , G_{CE} et G_{HE} , qui augmentent respectivement de 54%, 34% et 86% par rapport à la réaction sans catalyseur. Parmi les catalyseurs alcalins, KOH, K₂CO₃, NaOH, Ca(OH)₂ permettent d’augmenter le taux de gazéification de l’hydrogène (G_{HE}).

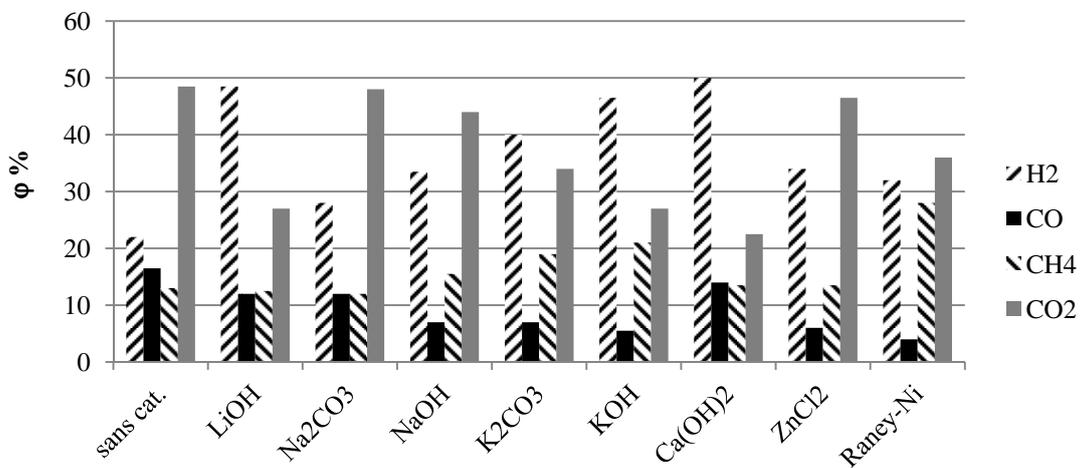


Figure 1-18 : Comparaison des activités des différents catalyseurs lors de la gazéification des coques d’arachide (400°C, 22-24 MPa) [83].

La Figure 1-18 montre que pour la gazéification sans catalyseur, la proportion d’H₂ est très faible par rapport aux proportions de CO et de CO₂. Avec catalyseurs, la proportion d’H₂ augmente alors que les proportions de CO et de CO₂ diminuent

⁶ G_{CE} : Efficacité de la gazéification de carbone, la définition est identique à C_E .

⁷ G_{HE} : Efficacité de la gazéification d’hydrogène, G_{HE} = masse d’atomes d’hydrogène dans le gaz produit / masse d’atomes d’hydrogène dans la biomasse sèche initiale.

significativement. En comparant l'hydroxyde alcalin et le carbonate alcalin, la proportion de CO_2 est plus élevée en utilisant le carbonate alcalin car la solution d'hydroxyde alcalin fixe plus aisément le CO_2 . Pour le catalyseur Raney-Ni, la proportion de CO est très faible (3,97%) et celle de CH_4 (27,93%) est plus importante par rapport aux autres catalyseurs. Ce phénomène montre que le catalyseur Ni favorise la méthanation.

En conclusion, les catalyseurs alcalins permettent d'accélérer la réaction, d'inhiber la formation de charbon, de promouvoir la réaction du « water gas shift » en favorisant la formation d'hydrogène. Les catalyseurs hétérogènes métalliques (par exemple : Ni, Pt, Ru,...) ont un effet significatif sur la gazéification de biomasse et la conversion de carbone et ils favorisent la production de méthane. C'est un bon choix pour la production de gaz combustible. Par contre, ils favorisent aussi la formation de charbon qui provoque le bouchage du réacteur.

1.3.2.6 Oxydant

La gazéification de biomasse en eau supercritique est une réaction endothermique, le processus nécessite une certaine quantité d'énergie pour déclencher la réaction chimique. En général, la chaleur est fournie au réacteur par apport de chaleur extérieure, mais l'efficacité du transfert de chaleur est faible à travers les parois des réacteurs utilisés. Donc, le chauffage rapide et la gazéification complète de la biomasse sont également difficiles à réaliser. La réaction d'oxydation (partielle) de la biomasse est une réaction exothermique. En conséquence, on peut utiliser l'oxydation d'une partie de la biomasse entrante pour fournir toute ou une partie de l'énergie nécessaire à la gazéification du reste de biomasse. Pour se faire, de l'oxygène ou d'autres oxydants (en quantité inférieure à la stœchiométrie) sont ajoutés et le système utilise la chaleur dégagée par la réaction rapide d'oxydation partielle. L'amélioration du transfert de chaleur dans le réacteur assure un taux élevé de gazéification [84]. De plus, certains composés (i.e. le phénol...) sont très stables et difficiles à gazéifier en eau supercritique. Mais avec la réaction d'oxydation partielle, la gazéification est plus aisée. Les travaux de Watanabe *et al.* [85] montrent que la conversion de la lignine peut conduire à une bonne efficacité de gazéification, un bon rendement en hydrogène et une fraction moins importante de goudron utilisant l'oxydation partielle en eau supercritique.

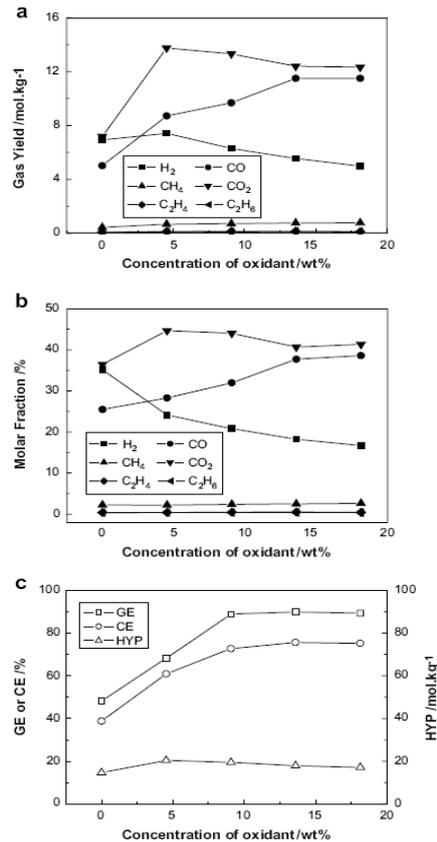


Figure 1-19 : Effet de l'oxydant sur la gazéification du glucose (T : 600°C, P : 25 MPa) [86].

La Figure 1-19 [86] présente les résultats de la gazéification du glucose en utilisant l'oxydation partielle en eau supercritique (à 600°C, 25 MPa). Les auteurs montrent qu'avec une augmentation de la concentration d'oxydant (H₂O₂), l'efficacité de la gazéification, de la conversion de carbone et la fraction molaire de CO augmentent rapidement, mais la fraction molaire de H₂ diminue. Le rendement d'H₂ augmente d'abord, puis diminue avec l'augmentation de la concentration de l'oxydant H₂O₂. Le rendement d'H₂ maximal est atteint lorsque la concentration de l'oxydant vaut 4,5% en masse. C'est à dire que la production d'hydrogène peut être augmentée avec une addition limitée d'oxydant.

1.4 Nature des biomasses gazéifiées en eau supercritique

La biomasse est composée d'un ensemble de molécules organiques et peut être schématiquement représentée par la formule C_xH_yO_z. En fonction de son origine, la biomasse a une charge inorganique plus ou moins importante. Par la suite, seule la partie organique de la biomasse est prise en compte. La biomasse peut être de nature glucidique, cellulosique, lignocellulosique ou oléagineuse. Cette répartition dépend des molécules composant majoritairement celle-ci. Dans le domaine de la production

de l'énergie, la biomasse est d'origine végétale ou animale (déchets forestiers, agricoles et résidus solides urbains). Généralement, la biomasse-énergie est de nature lignocellulosique, cependant la biomasse issue de filières agro-alimentaires met en jeu des glucides, des lipides et des protéines.

La performance de la conversion de la biomasse en eau supercritique dépend de la composition de la biomasse. Nombre de composants organiques carbonifères sont gazéifiés. Les matières premières utilisées sont des molécules modèles de la biomasse et/ou des biomasses réelles.

1.4.1 Biomasse modèle

Les modèles de biomasse doivent comporter les mêmes groupes fonctionnels que les matières premières potentielles ou représenter un des produits de la dégradation de la biomasse. La biomasse étant souvent hétérogène, il est difficile d'étudier le mécanisme complet de conversion ; les expériences utilisant des molécules modèles permettent d'observer et d'identifier plus facilement le chemin réactionnel.

Parmi les molécules modèle de la biomasse, le glucose est étudié le plus intensivement [82], [87], [88], [89], [122], car il est l'une des principales molécules présente dans les effluents sucrés et vinicoles et est également un produit de l'hydrolyse de la cellulose et des hémicelluloses (polymères du glucose) [90], [91], [92]. La cellulose est le composé principal des biomasses lignocellulosiques (le bois et les résidus vert). En effet, les biomasses lignocellulosiques sont constituées de cellulose (34-50%), des hémicelluloses (19-34%) et de lignine (11-30%) [93]. Une autre molécule modèle est le glycérol, produit par l'hydrolyse des différentes graisses ou par la réaction de transesterification des différents huiles conduisant au biodiesel [94]. Les structures moléculaires de la cellulose, du glucose ($C_6H_{12}O_6$) et du glycérol ($C_3H_8O_3$) sont représentées à la Figure 1-20.

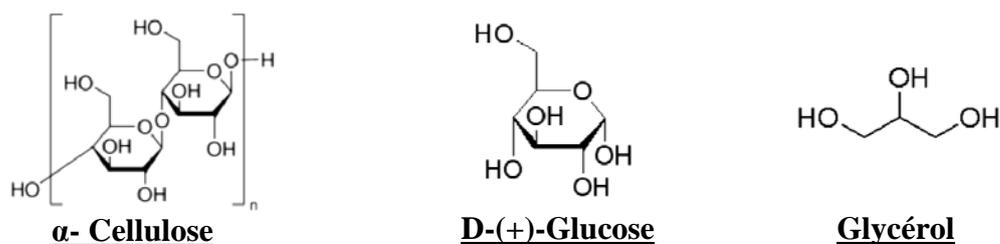


Figure 1-20 : Structure des molécules α -Cellulose (No.CAS : 9004-34-6), D-(+)-Glucose (No.CAS : 50-99-7) et Glycérol(No.CAS : 56-81-5).

Guo *et al.* [79] ont comparé les résultats de gazéification de la cellulose, du xylane (composant principal des hémicelluloses, $(C_5H_8O_5)_n$) et de la lignine (qui sont les trois polymères naturels du bois) à 462°C et 27,5 MPa. La comparaison montre que la cellulose est plus aisément gazéifiée que la lignine. Le xylane et la lignine conduisent à des quantités inférieures de gaz. Les rendements en H_2 , CH_4 et CO_2 sont supérieurs pour la gazéification de la cellulose par rapport à la gazéification du xylane et de la lignine. Parmi ces trois composants de la biomasse, la structure de la lignine est la plus complexe et stable, et pour cette raison plus difficile à gazéifier. En conséquence, la gazéification complète de la lignine est le verrou de la SCWG de la biomasse réelle. Le même résultat a été obtenu par Yoshida *et al.* [95]. Kruse *et al.* [71] ont aussi montré que les composés à haute teneur en hydrogène favorisent la formation de gaz.

1.4.2 Biomasse réelle

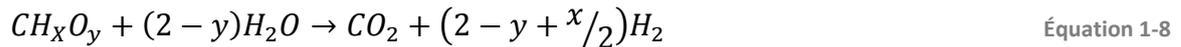
Des biomasses réelles ont été étudiées en SCWG comme par exemple, la sciure de bois par Yoshida *et al.* [95], Lin *et al.* [96], Schmieder *et al.* [97]. Elliott *et al.* [98], [99] ont gazéifié différentes biomasses réelles telles que le sorgho, le tournesol, la tige de maïs, le résidu de raisin, le déchet de pomme de terre, etc... dans l'eau à haute température. Les résultats ont montré que la réactivité ou la convertibilité dépendent de la composition de la matière première. Plus la teneur en cellulose est élevée, plus la réactivité est importante. En général, la cellulose réagit 2 à 3 fois plus vite que la lignine. La production de méthane à partir de cellulose est généralement supérieure à celle de la lignine en présence de catalyseur nickel, alors la lignine est moins réactive. La réactivité de la plupart des biomasses terrestres diminue lorsque la teneur en lignine augmente. La biomasse aquatique (algues) est une matière prometteuse pour la gazéification en eau supercritique [100], [101]. Chakinala *et al.* [100] ont montré que les micro-algues (*Chlorella Vulgaris*) permettent de produire des gaz riche en hydrocarbures légers et qu'il est plus facile de les gazéifier en eau supercritique par rapport aux biomasses lignocellulosiques (Efficacité de la gazéification : 53% pour les micro-algues, 47% pour le bois).

Les résidus d'industries alimentaires réagissent généralement plus lentement, mais la conversion est quasiment complète. La plus faible réactivité des biomasses traitées est apparemment due aux concentrations réduites en cellulose et glucides. Ces matières premières sont considérées comme un ensemble de matières lignocellulosiques

complexes et de protéines, lesquelles sont apparemment moins réactives à cause de leurs structures aromatiques complexes et de la présence des hétéroatomes [63].

1.4.3 Schéma réactionnel

La formation d'hydrogène à partir de la gazéification de biomasse en eau supercritique est un processus complexe, mais la conversion chimique totale peut être représentée par une réaction simplifiée [17] :



Ici, x et y sont les ratios molaires élémentaires de H/C et O/C dans la biomasse.

Le processus comprend des séries de réactions : hydrolyse, pyrolyse, isomérisation, déshydratation, condensation et reformage à la vapeur... Le chemin réactionnel global peut être résumé en deux étapes : 1. la décomposition de biomasse en molécules organiques plus petites et solubles ; 2. la gazéification des molécules organiques ainsi obtenues en gaz incondensables (H_2 , CO_2 , CO , CH_4 ,...).

Les chemins réactionnels de la gazéification de la biomasse dépendent de ses constituants principaux, par exemple : cellulose, lignine,... Leur décomposition conduit à des petites molécules qui peuvent accéder aux sites actifs du catalyseur hétérogène ou réagir avec le catalyseur homogène pendant la gazéification hydrothermale. Par exemple, la gazéification de cellulose peut être présentée de façon simple comme sur la Figure 1-21 [102] :

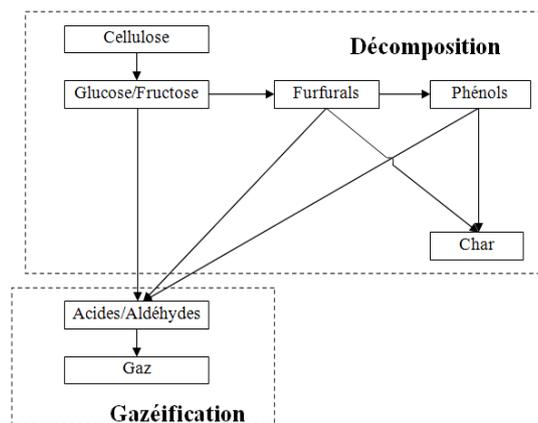


Figure 1-21 : Schéma simplifié de la gazéification de la cellulose [102].

D'abord, la cellulose est rapidement hydrolysée en oses (dépolymérisation hydrolytique), i.e. glucose et fructose. Puis, cette dépolymérisation hydrolytique est suivie par une réaction de décomposition pour former des aldéhydes et des acides à

chaîne courte : acide acétique, acétaldéhyde. Cette réaction est en concurrence avec la déshydratation et la fermeture de cycle qui forme des dérivés des furfurals ou des phénols. L'aldéhyde et l'acide à chaîne courte se gazéifient en produits gazeux ciblés (principes détaillés à la partie 1.4.3.2). Les furfurals et autres composés aromatiques peuvent être décomposés en gaz sous des conditions de gazéification en eau supercritique ou être polymérisés en goudrons et charbons (principes détaillés à la partie 1.4.3.1). Le mécanisme de décomposition des composés organiques peut être expliqué par des réactions ioniques et radicalaires (principes détaillés à la partie 1.4.4.1). Le mécanisme de gazéification peut être expliqué par le water-gas shift et la méthanation (principes détaillés à la partie 1.4.4.2 et la partie 1.4.4.3).

1.4.3.1 Décomposition du glucose

Après de nombreuses expériences dans le domaine de la gazéification de biomasse en eau supercritique, les composés clés ont été identifiés : ces intermédiaires sont représentatifs des différents chemins réactionnels. Un exemple de la décomposition de glucose est présenté dans cette partie.

Le mécanisme de décomposition du glucose est complexe et il dépend des conditions opératoires employées. Cependant les différents auteurs s'accordent autour des principaux intermédiaires tels que les furfurals (5-HMF), des acides (acide acétique, acide lévulinique, acide formique,...) et aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde,...) (Figure 1-22) [66], [103], [104], [105], [106], [107], [108], [109], [110]. Chacun de ces 3 composés représente un groupe de composés de structures similaires.

Le 5-HMF peut être décomposé ensuite en petites molécules telles que des acides carboxyliques (acide acétique, formique, lévulinique), des aldéhydes (acétaldéhyde, formaldéhyde), des alcools (éthanol, méthanol) et des phénols [88], [105], [106], [108], [111]. La distribution des produits et le chemin réactionnel exact sont fonction de la température, de la pression, du temps de séjour, du catalyseur... Le furfural et le 5-HMF sont des molécules avec d'importantes utilisations dans l'industrie de synthèse, le 5-HMF forme aussi les polyphénols, qui peuvent ensuite être pyrolysés en charbon (Figure 1-23).

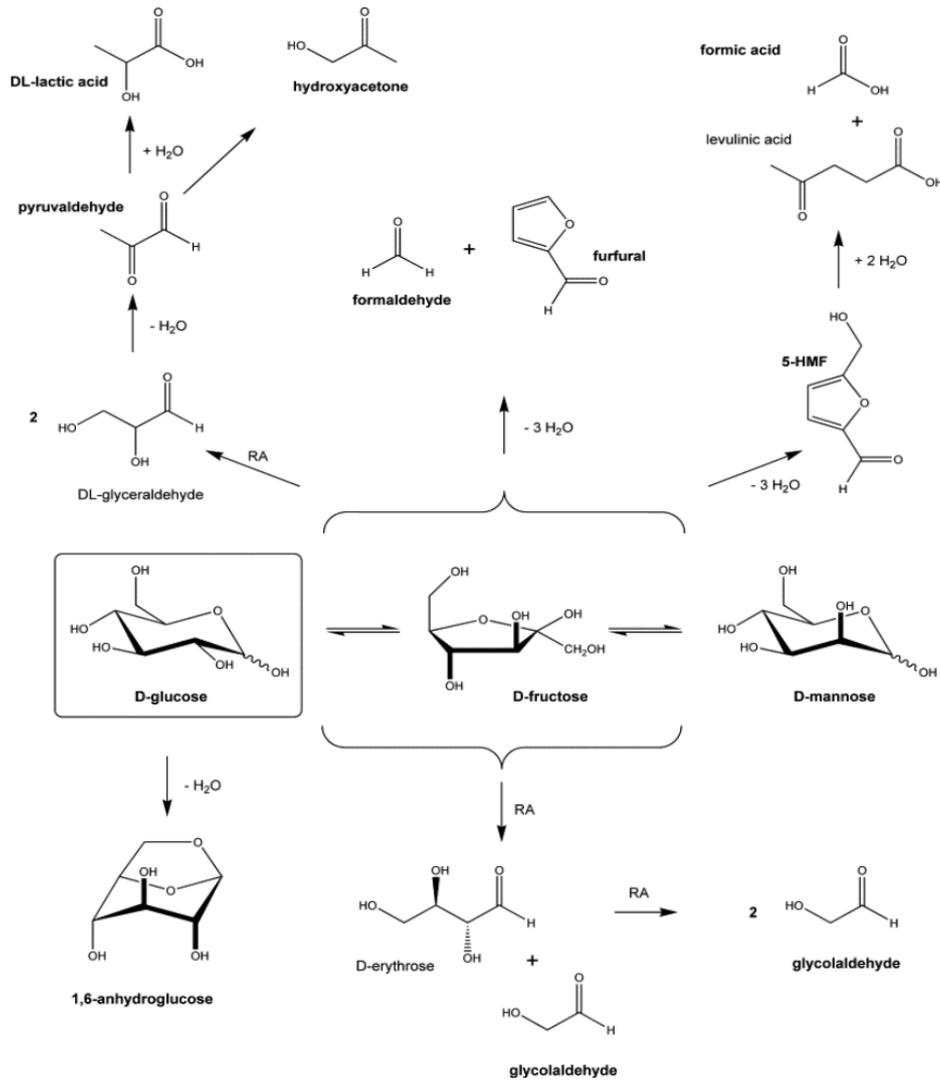


Figure 1-22: Schéma de la décomposition de glucose en furfural, acides, et aldéhyde [110].

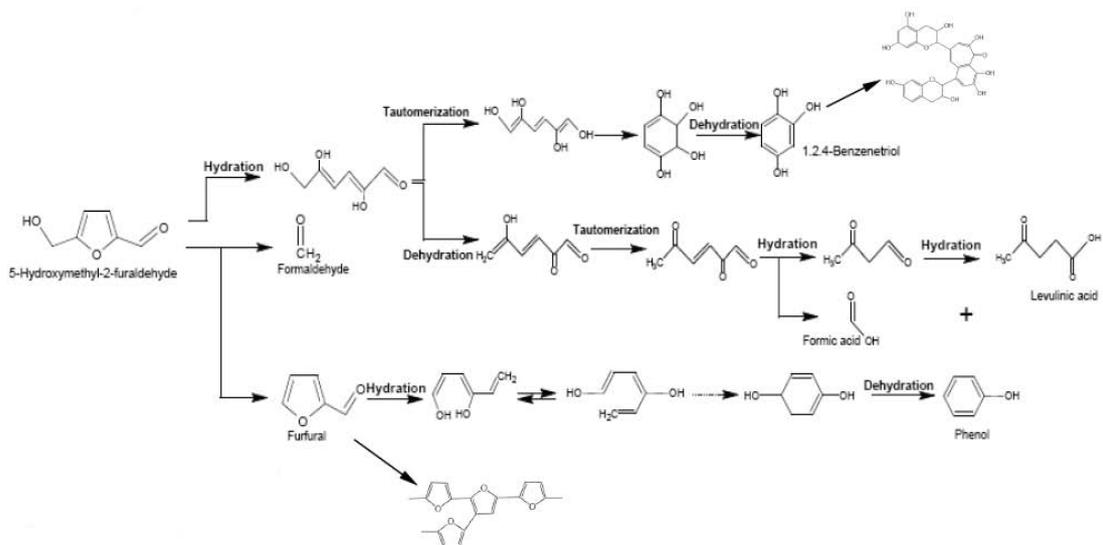


Figure 1-23 : Schéma de la décomposition du 5-HMF [88], [105], [106], [108], [111].

Les chemins réactionnels proposés n'aboutissent pas à la formation des gaz. Le paragraphe suivant s'intéresse à la gazéification des petites molécules obtenues à partir du glucose.

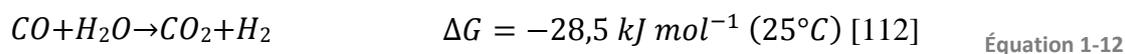
1.4.3.2 Gazéification de petites molécules

Les chaînes courtes d'acides et d'aldéhydes peuvent être efficacement reformées en CO_2 , CO , H_2 et CH_4 en utilisant des catalyseurs hétérogènes et/ou homogènes. Le principe de la réaction catalytique sera expliqué dans la partie 1.4.4. L'acide acétique, l'acide formique et le formaldéhyde peuvent se décarboxyler en CH_4 , CO_2 , CO et H_2 selon les réactions suivantes :

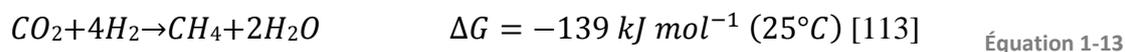


Les gaz formés peuvent réagir avec l'eau selon les réactions suivantes :

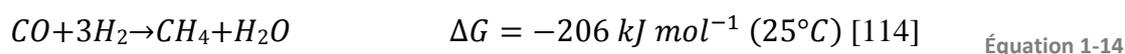
Réaction du « water gas shift » :



Méthanation du CO_2



Méthanation du CO



La réaction du « water gas shift » et la méthanation sont les clés de la gazéification de la biomasse en eau supercritique. En effet, ces réactions influencent la composition du gaz produit. La concurrence entre ces deux réactions peut être ajustée par la présence de catalyseur.

1.4.4 Mécanisme réactionnel

Les différents chemins réactionnels proposés à la partie précédente correspondent à l'étude bibliographique de l'ensemble des intermédiaires identifiés par les différents auteurs. Cependant, suivant les conditions opératoires, la nature et la quantité de ces intermédiaires sont variables. Cette partie s'intéresse à la détermination des intermédiaires clés selon les mécanismes réactionnels prédominants.

1.4.4.1 Réaction ionique et réaction radicalaire

A haute température et haute pression, la variabilité des propriétés de l'eau (constante diélectrique, produit ionique etc...) permet de conduire de nombreuses réactions différentes. En général, beaucoup de réactions catalysées par les protons et les ions hydroxyles, s'effectuent en eau à proximité du point critique sans ajouter d'acides ou de bases. Ceci est dû à une présence accrue d'ions H^+ et OH^- dans l'eau sous conditions hydrothermales. Dans ce cas, l'eau est non seulement le solvant, mais elle est aussi le catalyseur, grâce à son autodissociation, qui forme les protons et les ions hydroxyles favorisant ainsi la réaction ionique dans les conditions hydrothermales. Les mécanismes de réaction ionique peuvent consister en : l'autoprotolyse, la protonation, la déprotonation par l'ion HO^- , la déshydratation, l'aldol-condensation...

Un exemple de la décomposition du glycérol par réaction radicalaire [31] est détaillé à la Figure 1-24 :

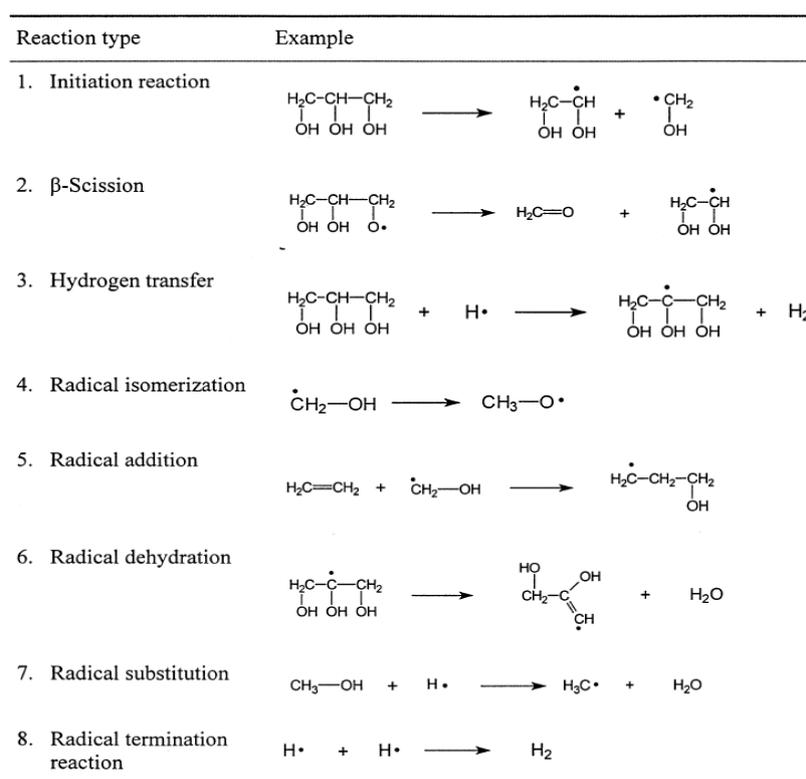


Figure 1-24 : Mécanisme de la décomposition du glycérol par la réaction radicalaire [31].

La réaction radicalaire (Figure 1-24) [31] entre les composés organiques, sous haute température et haute pression, est une polymérisation. Initialement, les composés organiques se décomposent en différents radicaux libres (phase d'initiation), puis ils réagissent avec d'autres molécules ou radicaux et forment des nouvelles molécules

et/ou radicaux pendant la phase de propagation. Les réactions mise en jeu peuvent être : la scission de liaison C-C, le transfert d'hydrogène, l'isomérisation de radical, l'addition de radical, la déshydratation de radical, la substitution de radical et la terminaison.

Dans le domaine souscritique, à « basse » température (avant T_c), la réaction ionique est prédominante, parce que la constante diélectrique et le produit ionique sont plus élevés lorsque la température est inférieure à T_c . Dans ces conditions, l'autodissociation de l'eau est renforcée. Le mécanisme ionique dépend aussi de la masse volumique de l'eau. Pour une température de l'eau constante, une plus haute pression augmente la masse volumique et la constante diélectrique. Un exemple de la décomposition du glycérol par réaction ionique [31] est détaillé à la Figure 1-25 :

Reaction type	Example
1. Autoprotolysis	$2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
2. Protonation	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{CH}_2^+ \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
3. Deprotonation by OH ⁻ -ion	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{HO}^- \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{O}^- \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
4. Dehydration	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH}_2^+ \quad \text{OH} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
5. Keto-enol-tautomerization	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
6. Acetalization	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array} \xrightleftharpoons{\text{H}_3\text{O}^+} \begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
7. Aldol condensation	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array} \xrightleftharpoons{\text{HO}^-} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{H} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$

Figure 1-25 : Mécanisme de la décomposition du glycérol par la réaction ionique [31].

En revanche, dans le domaine supercritique la réaction radicalaire se déroule préférentiellement à haute température et « basse » pression ($P > P_c$), parce que ces conditions réduisent la masse volumique et le produit ionique et améliorent le pouvoir de solvation des composés organiques.

En général, la réaction ionique est favorisée à « basse » température et pour une densité élevée, dans le domaine sous-critique tandis que la réaction radicalaire prédomine dans le domaine supercritique à haute température et pour une faible masse volumique.

1.4.4.2 Réaction du « Water gas shift »

La réaction du « water gas shift » (Équation 1-12) est une réaction importante pour reformer les hydrocarbures et produire de l'hydrogène dans l'industrie. Cette réaction est aussi une étape importante pour la gazéification hydrothermale de la biomasse. La réaction du « water gas shift » peut être influencée par la température, la proportion des réactifs et le catalyseur. Comme cette réaction est endothermique, la haute température la favorise.

Un des enjeux importants pour son déroulement est d'assurer la proportion optimale des réactifs, le ratio entre H_2 et CO est d'environ 3/1 pour la synthèse du méthane. Pour la synthèse du méthanol, le ratio devient 2/1. Pour la synthèse de l'hydrogène, un excès d'eau est nécessaire et ce phénomène peut être traduit en pression partielle. C'est-à-dire une pression partielle d'eau élevée favorise la réaction du « water gas shift » dans la phase gazeuse. A haute température et à haute pression, la masse volumique du système est supérieure à la masse volumique d'un gaz. La pression partielle de l'eau dans cette phase sera donc supérieure à la pression partielle obtenue dans une phase gazeuse. En conséquence, plus la masse volumique de l'eau est élevée, plus la production d'hydrogène augmente sous les conditions hydrothermales. Mais Sato *et al.* [115] indiquent que pour une pression partielle d'eau inférieure à 30 MPa, la cinétique n'est pas fonction de l'activité de l'eau et donc la masse volumique et la pression n'ont pas d'influence. Par conséquent, ils proposent une cinétique de premier ordre en fonction de la concentration de CO.

La réaction du « water gas shift » peut être accélérée par l'addition de catalyseur. Conventionnellement, l'oxyde de fer et l'oxyde de chrome sont utilisés comme catalyseurs pour une gamme de température de 320 à 450°C tandis que l'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre agissent pour une gamme de température de 175 à 300°C. Parmi ces quatre catalyseurs, l'oxyde de zinc montre une bonne activité pour la gazéification du glucose et de la cellulose en eau supercritique, avec un rendement d'hydrogène multiplié par deux.

Dans le domaine de la gazéification hydrothermale, les catalyseurs alcalins sont souvent utilisés pour promouvoir la réaction du « water gas shift » et augmenter la production d'hydrogène (grâce à la formation d'un complexe de formiate alcalin). En général, les composés, qui génèrent CO_3^{2-} , HCO_3^- ou OH^- , jouent un rôle de

catalyseur pour la réaction du « water gas shift » [116]. Kruse *et al.* [117] ont étudié la SCWG du pyrocatechol en présence de KOH. Ils ont montré qu'en ajoutant 5% en masse de KOH (500°C et 25 MPa), le CO dans le gaz synthétisé a quasiment disparu (CO% <0,01% en vol), alors que la concentration de CO obtenue sans catalyseur est de 44% en volume. Ils ont également montré que la concentration d'hydrogène est 3 fois plus élevée que celle obtenue sans catalyseur. Ceci est dû à la réaction du « water gas shift ». Des résultats similaires sont confirmés par Schmieder *et al.* [97]. Le principe d'action du catalyseur sera présenté dans la partie 1.4.4.4.

1.4.4.3 Méthanation

La réaction de méthanation consiste en la transformation du CO (Équation 1-13) et du CO₂ (Équation 1-14) en méthane. La méthanation est en concurrence avec la réaction du «water-gas shift ». Elle favorise la formation de CH₄. C'est un point positif pour la production de gaz synthétique, mais c'est aussi un point négatif pour la formation d'hydrogène parce qu'elle consomme l'hydrogène. Comme la méthanation est endothermique, la haute température la favorise.

Le catalyseur métallique hétérogène permet d'accélérer la vitesse de la réaction de méthanation. La réaction entre CO, CO₂ et H₂ se situe sur le site actif à la surface du catalyseur métallique. Donc, cette réaction est influencée par l'état physique de la surface du catalyseur métallique hétérogène. Par exemple [118], la méthanation sur Ru/TiO₂ et Ru/Al₂O₃ a la même énergie d'activation. Les deux catalyseurs ont une surface métallique similaire en ruthénium. Mais, l'activité du Ru/TiO₂ est 15 fois supérieure à celle du Ru/Al₂O₃ de par la taille des particules de catalyseur (1,5 nm vs. 2,5-3 nm). La catalyse hétérogène dépendant fortement du nombre de sites actifs sur la particule de catalyseur, la vitesse de la réaction est accélérée lorsque la surface spécifique (et donc le nombre de sites actifs) augmente. Les paramètres physiques du système (concentrations, P, T...) influencent le déroulement du processus de catalyse hétérogène, particulièrement dans les étapes du transport vers/à partir de la surface du catalyseur.

1.4.4.4 Mécanisme de la réaction catalytique

Dans le domaine de la gazéification en eau supercritique, le catalyseur doit limiter la formation de charbon et goudron et augmenter la proportion de l'hydrogène dans le

gaz produit. Les catalyseurs peuvent être classés en trois groupes : charbon actif, métaux et sels alcalins.

Groupe des métaux

Dans le groupe des métaux, beaucoup de catalyseurs ont été testés. Les métaux de transition du groupe VIII dans le tableau périodique attirent plus l'attention. En effet, ils catalysent le reformage à la vapeur et la méthanation et ils sont connus comme catalyseur de l'hydrogénation. Le gaz produit est riche en méthane. Le principe de la réaction catalytique sur le métal peut être exprimé en utilisant le mécanisme de méthanation, l'exemple est donné en utilisant Ru/TiO₂ [118] :



Où (e) représente la phase gazeuse extérieure et (m), (s), (i) et (*) désignent respectivement le métal, le support, un site d'adsorption non-spécifié et le site actif.

Le dioxyde de carbone réagit avec les atomes d'hydrogène adsorbés sur les sites actifs du métal (par exemple : Ruthénium, un atome d'H par Ru) pour former l'acide formique adsorbé (Équation 1-17). Puis, l'acide formique se décompose en H⁺ et HCOO⁻ sur le support (Équation 1-18) ou en CO_(m) et H₂O par la réaction du « water gas shift » inversée. Ensuite, les molécules de CO et les atomes de H, tous deux adsorbés sur le métal, forment le méthane selon plusieurs étapes (Équation 1-20). L'équation bilan est exprimée selon l'Équation 1-21.

Sato *et al.* [119] ont étudié la SCWG des alkyl-phénols en présence de métaux Ru, Rh, Pt et Pd, à 400°C et 28,8 MPa. Leurs résultats ont montré qu'avec le Ru et le Rh, la production de gaz est importante et riche en méthane ; alors qu'avec le Pt et le Pd, la production de gaz est très faible, mais riche en hydrogène et pauvre en méthane. Ceci est en corrélation avec les résultats d'Elliott *et al.* [120] qui ont mené la gazéification hydrothermale de composés modèles phénoliques. Ils ont montré que les

activités du Pt et du Pd sont très faibles pour la gazéification à 350°C, alors que celles de Ru et Rh sont bien plus intéressantes. En outre, leur publication récente [121] a démontré que l'Ir est également actif, mais l'Ag n'a pas d'influence visible sur la gazéification. D'autres chercheurs ont aussi montré que seul le Ni, le Ru, et le Rh sont réactifs sous conditions hydrothermales. Les autres métaux des groupes VIII, VIB, IB ou IIB ne sont pas actifs [99], [116]. Comme l'activité dépend des vitesses d'adsorption et de désorption, et que ces vitesses dépendent aussi de la température, du solvant, de la pression, etc... ceci signifie que les conditions opératoires n'ont pas les mêmes effets sur la réactivité des surfaces.

Parmi les métaux du groupe VIII, le nickel est le métal le plus étudié car il présente un bon compromis entre sa réactivité et son prix. Elliot *et al.* [120], [121] ont testé les différentes formes de catalyseur à base de nickel à 350°C et entre 17 et 23 MPa dans un réacteur batch. Des produits riches en méthane ont été obtenus. Le même résultat a été obtenu par le groupe de Minowa [122] lors de l'étude de l'effet du catalyseur nickel sur la décomposition de la cellulose dans l'eau supercritique. Le nickel catalyse le reformage à la vapeur de produits aqueux et la réaction de méthanation.

Azadi *et al.* [123] ont étudié comparativement l'activité et la durée de vie des catalyseurs de Nickel et de ruthénium. Du point de vue chimique, le ruthénium est un bon choix, mais il est très coûteux (12500 euros kg⁻¹).

Les catalyseurs métalliques sont des catalyseurs hétérogènes, ils posent donc des problèmes hydrauliques (bouchage du réacteur) mais aussi de la séparation et/ou régénération du milieu réactionnel. Pour les éviter, de nombreux chercheurs travaillent sur les catalyseurs homogènes tels que des sels alcalins.

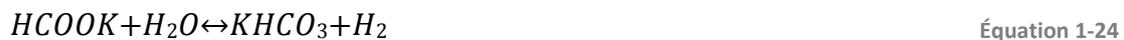
Groupe des alcalins

En général, un composé alcalin tel que NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃ ou Ca(OH)₂ est utilisé comme catalyseur homogène pour la gazéification en eau supercritique. Il permet de casser la liaison C-C [102] (décomposition) et d'accélérer la réaction du « water gas shift » (gazéification).

La décomposition du bois en petites molécules (Liquéfaction) a été étudiée par Karagöz *et al.* [124] en présence de catalyseurs alcalins et en conditions souscritiques (280°C, temps de séjour : 15 min, concentration d'alcalin : 1 mol kg⁻¹). L'ordre d'activité

des catalyseurs pour la liquéfaction du bois a été : $K_2CO_3 > KOH > Na_2CO_3 > NaOH$. Le taux de conversion de la biomasse était beaucoup plus élevé en présence de sel alcalin que sans catalyseur (par exemple : 4% de résidu solide en utilisant le sel alcalin, 42% de résidu solide sans catalyseur). Mais, KOH et NaOH sont extrêmement corrosifs pour les alliages à base de Ni dans l'eau supercritique [26].

Le mécanisme proposé pour l'action des catalyseurs alcalins dans la gazéification est le suivant [88] :

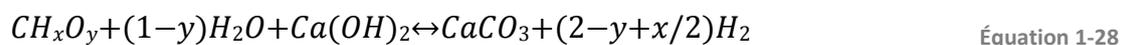


La réaction du « water gas shift » et la méthanation sont des réactions concurrentes. Les composés alcalins favorisent la réaction du « water gas shift » et inhibent la méthanation.

Le composé $Ca(OH)_2$ joue à la fois un rôle de catalyseur et d'adsorbant de CO_2 . Le CO_2 formé au cours de la gazéification réagit pour former le $CaCO_3$ [125]. La réaction du « water gas shift » est alors déplacée dans le sens direct par réduction de la concentration d'un des produits.



La gazéification de biomasse en eau supercritique lors de l'addition de $Ca(OH)_2$ peut être exprimée par l'équation suivante :



Cependant, les problèmes liés à la précipitation du carbonate de calcium ainsi formé doivent limiter son utilisation, au moins dans les procédés continus en eau supercritique.

La Figure 1-26 [17] présente les résultats de gazéification de la cellulose du point de vue de la composition du gaz, avec différents catalyseurs alcalins dans un réacteur

batch. La présence de K_2CO_3 catalyse la gazéification de la cellulose, en produisant un gaz plus riche en hydrogène.

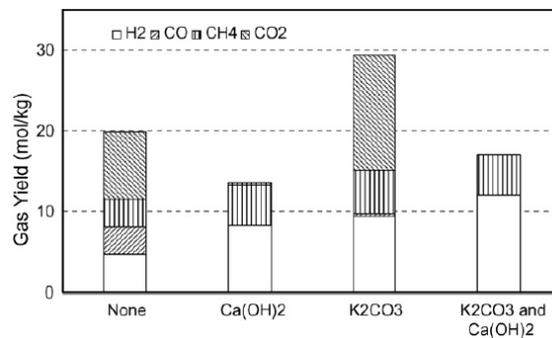


Figure 1-26 : Comparaison des rendements et des sélectivités de phase gazeuse pour la gazéification de la cellulose avec différents catalyseurs alcalins [17].

En présence de $Ca(OH)_2$, la quantité d'hydrogène est assez proche de celle obtenue avec K_2CO_3 , cependant l'effet adsorbant du CO_2 est démontré. Une quantité plus élevée d'hydrogène est obtenue et le CO_2 est fixé en $CaCO_3$ en utilisant le mélange de K_2CO_3 et $Ca(OH)_2$ dans des proportions optimales ($K_2CO_3/CaCO_3 : 1/8$) [17].

Les composés alcalins peuvent catalyser la gazéification de la plupart des types de biomasses, mais les résultats ne sont pas systématiquement positifs. En effet, Xu *et al.* [126] ont montré que Na_2CO_3 avait un effet négatif sur la gazéification du glycérol.

Groupe du charbon actif

Les catalyseurs à base de charbon sont étudiés principalement par le groupe de l'université d'Hawaii [75], [127]. Ils sont intéressants, car moins chers, stables dans l'eau supercritique et efficaces pour la formation d'hydrogène. Les différentes formes de charbon étudiées pour la gazéification de composés organiques (glycérol, glucose...) en eau supercritique comprennent : le charbon actif de noix de coco et celui de bois [127]. La conversion totale des substances organiques est obtenue à 600°C et 34,6 MPa [127]. Pour des biomasses réelles (la sciure de bois, le maïs...), une efficacité de la gazéification élevée (91-106%) est obtenue pour des températures plus élevées (650-715°C) [75]. Par contre, l'activité catalytique du charbon actif est réduite lors de la gazéification en eau supercritique à des températures plus basses [123]. Le gaz produit contient principalement de l'hydrogène et du dioxyde de carbone. Le rendement d'hydrogène peut atteindre plus de 100 g kg⁻¹ de biomasse sèche.

Comparaison

En utilisant les résultats des expériences publiés dans la littérature [75], [83], [120], [121], une comparaison qualitative au niveau de la capacité de gazéification et de la sélectivité du catalyseur est présentée dans le tableau suivant. Le nombre supérieur d'étoiles désigne les résultats les plus intéressants. Le choix du catalyseur peut être fonction du produit gazeux ciblé (voir Tableau 1-4). Mais comme énoncé précédemment, le réactif a aussi son importance et les résultats présentés dans ce tableau sont une synthèse des tendances obtenues avec différentes biomasses ou molécules modèles.

Catalyseur	Capacité de gazéification	Sélectivité			
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
Sans catalyseur	***	***	**	**	*****
LiOH	**	*****	**	**	***
Na ₂ CO ₃	***	***	**	**	*****
NaOH	***	****	*	**	*****
K ₂ CO ₃	***	****	*	***	****
KOH	***	*****	*	***	***
Ca(OH) ₂	***	*****	**	**	***
ZnCl ₂	****	***	*	**	*****
Raney-Ni	*****	****	*	***	****
Ru/C	*****	****	***	*	*****
Pd/C	***	**	*	**	**
C	*****	*****	*	****	*****

Avec le carbonate alcalin, la fraction de CO₂ est plus élevée qu'avec l'hydroxyde alcalin, car le dernier absorbe le CO₂

Le catalyseur Raney-Ni favorise la formation de CH₄.

Tableau 1-4 : Comparaison de la sélectivité des différents catalyseurs [75], [83], [120], [121].

La réactivité et la sélectivité des catalyseurs utilisés sont importantes, mais leur état (solide ou en solution) conditionne aussi les réacteurs utilisés. La partie suivante va permettre d'aborder la gazéification en eau supercritique sous l'angle des procédés.

1.4.5 Réacteurs de gazéification en eau supercritique

La gazéification de biomasse en eau supercritique a commencé en 1978 lorsque Antal présenta une méthode pour produire de l'hydrogène à partir de la transformation de la biomasse en milieu aqueux supercritique [128]. Jusqu'à maintenant, les recherches restent toujours à l'échelle du laboratoire (Equipes de recherche travaillant dans le domaine de la SCWG est présenté dans l'annexe 1). Les divers types de réacteurs utilisés dans le monde sont : le réacteur "Diamond Anvil Cell" [129], les Capillaires en quartz [78], le Réacteur tubulaire [129] etc... Le Tableau 1-5 résume quelques applications de SCWG réalisées dans le monde et les installations correspondantes.

Description	Localisation
Capacité d'environ 100 L h ⁻¹ Utilisé pour la gazéification en milieu supercritique de résidus de production vinicole, de paille...	Forschungszentrum Karlsruhe (FzK), Allemagne [130]
Capacité maximale de 30 L h ⁻¹ réacteur tubulaire	Process Development Unit (PDU) Enschede/Twente, Pays-bas [131]
Capacité maximale de 500 kg jour ⁻¹ , (2,44 × 3,05 m)	Pacific Northwest laboratory, USA [132]
Réacteurs continus, petit volume	
Réacteur lit fluidisé (inox 316L), volume=1150 mL	Xi'an Jiaotong University, Chine [86]
Réacteur tubulaire (Cr-Ni-Inox 1.4404), volume=220 mL	Hamburg Technical University, Allemagne [133]
Réacteur piston volume= 140 mL	Universita degli studi di Napoli Federico II, Napoli, Italy [134]
Réacteur tubulaire (inox 316L), volume=20 mL	McGill University, Canada [129]
Réacteur tubulaire (Hastelloy C-2762), volume=20 mL	Korea advanced institute of science and technology, Corée [82]
Réacteur continu (inox 316L), capacité=3-5 g min ⁻¹	Tohoku University, Japon [87]
Réacteur à parois transpirantes	Commissariat à l'énergie atomique, France [135]
Réacteur continu (Inconel), volume 100 mL	Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux, France [136]
Autoclaves batch utilisés pour examiner les rendements, les conditions du procédé, les formulations des catalyseurs, petit volume	Pacific Northwest National Lab., USA [63] Université de Hiroshima, Japon [137] Tohoku University, Japon [104] Université de Twente, Pays-Bas McGill University, Canada [129] Université de Xi'an, Chine [80]
Capillaires en quartz (en tant que microréacteurs batch) pour observer de visu les événements durant le chauffage et la mise en pression	Université de Twente [78]
Diamond Anvil Cell	McGill University [129], CNRS Orléans [138]

Tableau 1-5 : Les études et installations principales réalisées dans le monde.

Dans ce chapitre, des exemples de réacteurs et installations sont détaillées en séparant les procédés continus et discontinus.

1.4.5.1 Procédés discontinus

Dans cette partie, les autoclaves, le capillaire en quartz et le réacteur “Diamond Anvil Cell” seront présentés.

Batch

Des autoclaves sont largement utilisés dans tous les laboratoires pour étudier la gazéification en diverses conditions. La Figure 1-27 présente un exemple de procédé batch. L'autoclave est chauffé par une résistance électrique et est refroidi par l'eau de refroidissement. L'attente de l'état supercritique est assurée par le choix du couple V de liquide/T finale. Après le refroidissement, le gaz est échantillonné, l'autoclave descend, la phase liquide est prélevée [139].

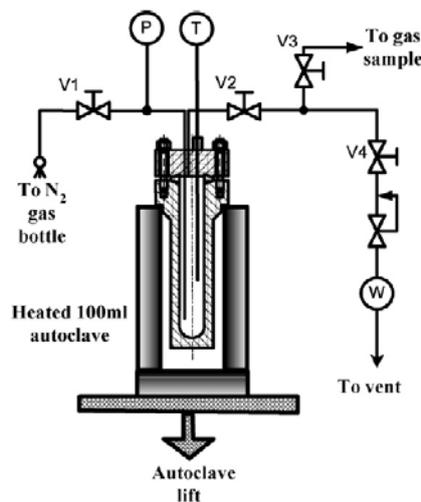


Figure 1-27 : Schéma de procédé discontinu (batch réacteur) [139].

La plupart des autoclaves sont en métal. Un des points faibles de ce type d'autoclave est la durée de chauffage (très) longue pour atteindre les conditions supercritiques. Alors, des réactions peuvent se dérouler pendant la phase de montée en température. De plus, la paroi du réacteur en métal peut jouer un rôle de catalyseur métallique (par exemple : Ni contenu dans l'inconel) favorisant certaines réactions [139].

Capillaires en quartz

Le capillaire en quartz (Figure 1-28 [69]) est utilisé comme micro réacteur et permet d'observer visuellement les événements durant le chauffage et la mise en pression qui en résulte.

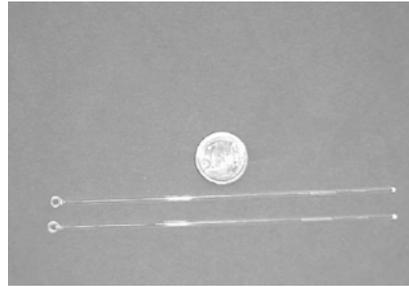


Figure 1-28 : Schéma de réacteur capillaire (1 mm D.I.) [69].

La pression à l'intérieur du capillaire n'est pas mesurable. Elle est déduite de la température, du volume de réacteur et de la quantité d'échantillon. Pendant la réaction, le capillaire en quartz chargé en solution de réactant est placé et rapidement chauffé (5 s) dans un lit de sable fluidisé. Après la réaction, il est très rapidement refroidi et cassé pour récupérer et analyser les gaz synthétisés. Les avantages du capillaire en quartz [131] sont :

- Peu ou pas d'effet catalytique des parois donc pas d'influence sur la cinétique ;
- Les produits de réaction sont visibles (char, goudron) ;
- L'expérience est facile à maîtriser ;
- La manipulation ne présente pas de dangers particuliers (faible volume).

Cellule en diamant

La cellule en diamant (diamond anvil cell, DAC [140]) donne une autre opportunité pour visualiser complètement les phases pendant la réaction en eau supercritique. La micro-chambre de DAC (50 nL) présente une cavité disponible pour l'échantillon et est encadrée par les cellules en diamant (Figure 1-29).

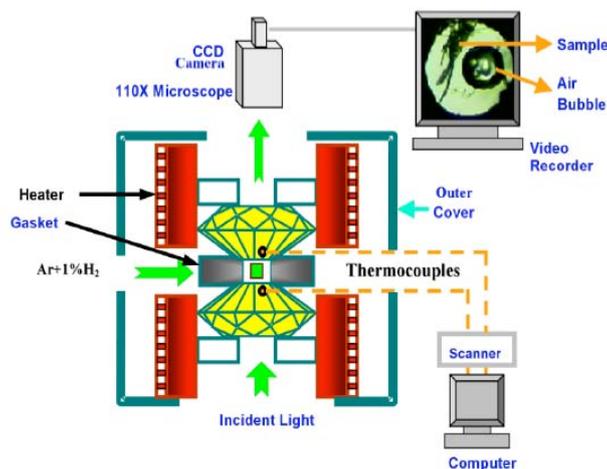


Figure 1-29 : Schéma de Diamond Anvil Cell (DAC) [140].

L'étanchéité est réalisée grâce à la compression de deux enclumes opposées en diamant. La chambre est rapidement chauffée par deux micro-radiateurs électriques ($30^{\circ}\text{C s}^{-1}$). Elle peut aussi être très rapidement refroidie ($30^{\circ}\text{C s}^{-1}$) en coupant l'électricité (refroidissement naturel). Le système est adapté pour étudier le comportement des phases et la réaction chimique.

Les réacteurs batchs ont donc des technologies variables qui dépendent des objectifs de l'étude. La visualisation des processus en eau supercritique est liée à la résistance des cellules en diamant ou en quartz aux attaques corrosives de l'eau. Ces systèmes ne permettent pas d'établir un changement d'échelle aisé en raison des propriétés de surface du réacteur qui ne peuvent pas être reproduites à grande échelle. L'augmentation du volume de ces réacteurs a un effet néfaste sur le temps de montée en température, lequel modifie la composition du système.

1.4.5.2 Procédés continus

En général, le procédé continu de SCWG comprend cinq compartiments fonctionnels (dans des successions parfois plus élaborées) (Figure 1-30) :

- Alimentation et Pressurisation ;
- Réaction ;
- Séparation des solides ;
- Récupération de chaleur ;
- Dépressurisation et récupération des produits.

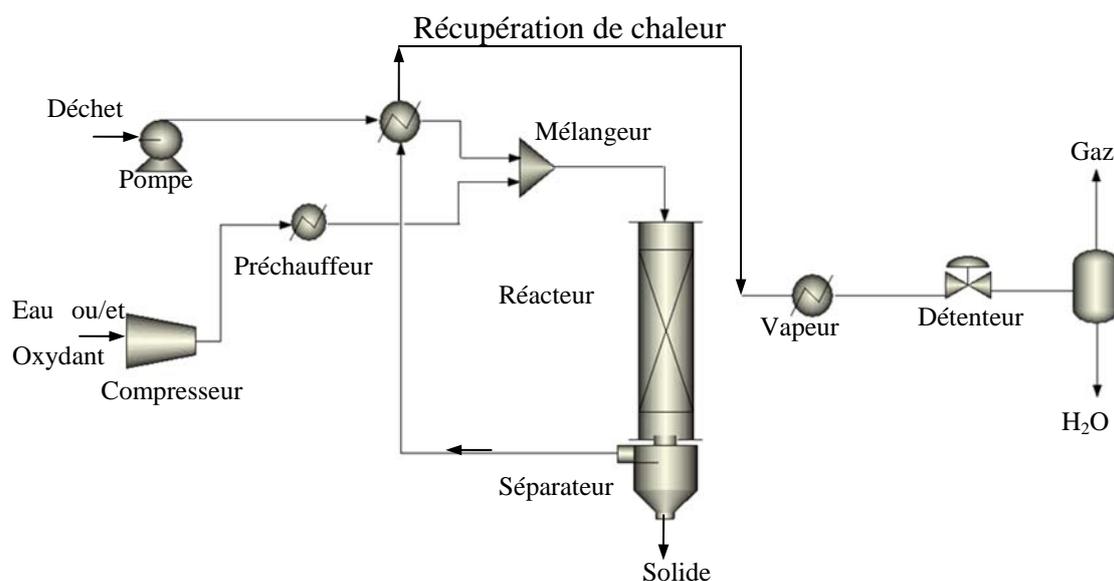


Figure 1-30 : Schéma simplifié de procédé continu fonctionnant en eau supercritique.

Alimentation et Pressurisation

L'alimentation du réacteur supercritique comprend deux courants : la solution de matière organique (déchet) et d'eau avec ou sans oxydant. Cette dernière solution, contenant si nécessaire l'oxygène, ou de l'eau oxygénée ou de l'air, est utilisée pour l'oxydation en eau supercritique ou pour l'oxydation d'une partie de la biomasse afin d'assurer la montée rapide en température. Les solutions peuvent être pompées à la pression désirée (>22,1 MPa) et préchauffées, par échange thermique avec l'effluent chaud sortant du réacteur, à la température cible (>374°C) [141].

Réaction

La réaction se produit dans le réacteur. Pour la SCWG (sans oxydant), le réacteur est équipé d'un système de chauffe afin de maintenir la température ; pour la SCWO (avec oxydant), la température peut être maintenue par le biais de la chaleur fournie par la réaction d'oxydation (exothermique).

Le réacteur est conçu pour résister aux conditions opératoires sévères y compris en milieu très oxydant (les réacteurs les plus courants seront présentés dans l'annexe 2). Les principaux paramètres étudiés sont le type de biomasse, la température, le temps de réaction, la concentration de matière organique et d'oxydant et la pression [141].

Séparation des sels

A cause de la faible solubilité des sels minéraux en conditions supercritiques, ces particules précipitent, entraînant des difficultés de fonctionnement : encrassement, bouchage... Pour les séparer du liquide, les méthodes conventionnelles, par exemple hydro cyclone ou filtration, permettent de récupérer des solides. La technologie de microfiltration est proposée pour obtenir un filtrat de très haute pureté [142]. Cependant, toutes ces méthodes à l'aval du réacteur ne peuvent traiter que les solides qui n'adhèrent pas aux parois du réacteur. Pour les solides collants, des réacteurs spéciaux ont été conçus, par exemple le "transpiring wall" réacteur où le système de prélèvement est implanté dans le réacteur [143] (voir l'annexe 2) [141].

Récupération de chaleur

Pour l'effluent sortant du réacteur, il est possible de réutiliser sa chaleur pour préchauffer l'intrant à une certaine température (proche de la condition opératoire) en

utilisant un échangeur. L'énergie thermique de l'effluent peut également générer de la vapeur pour d'autres utilisations ou pour produire l'électricité afin de recycler l'énergie consommée par le procédé [144], [145]. Une installation (HydroSolids® process) de traitement des déchets industriels en SCWO a été construite à Harlingen (Texas USA) [146]. Le taux de conversion est pratiquement total, la Demande Chimique en Oxygène (DCO) est réduite de 99,9%. Les résultats montrent que ce procédé est plus performant que les procédés biologiques, telle que la digestion aérobie, qui a besoin encore d'opérations post-traitement : de la déshydratation et de la purification finale des boues. L'effluent permet de générer des revenus de la vente de l'énergie sous forme d'eau chaude, de plus, le CO₂ provenant du procédé peut servir à neutraliser l'effluent acide d'une unité de production [141].

Dépressurisation

Le flux sortant du réacteur est à haute température (> 374°C) et haute pression (> 22,1 MPa). Il doit être refroidi et détendu aux conditions normales, puis être séparé en phase liquide et phase gazeuse par flash, détente étagées ou colonnes de distillation. Une simple détente peut réaliser la dépressurisation [141].

Réacteurs en continu

Dans le domaine de la gazéification de biomasse en eau supercritique, le réacteur le plus largement utilisé est le réacteur tubulaire de construction simple. Mais il a des inconvénients non négligeables comme l'obstruction à cause de la précipitation des sels, la non homogénéité de la température à cause de points chauds provoqués par les réactions exothermiques. De plus, le problème de corrosion incontournable peut aussi endommager le réacteur. Donc, un grand nombre de réacteurs sont conçus afin de résoudre ces problèmes. Par exemple : le réacteur à écoulement inversé [147], le réacteur "Transpiring-wall" [148] et le réacteur tubulaire réversible [149] etc... Le point départ de conception de ces réacteurs est de minimiser la corrosion, d'empêcher le solide formé de coller aux parois et de re-dissoudre les sels précipités. Par exemple, le réacteur "Transpiring-wall" est conçu spécialement pour les déchets ayant une teneur élevée en sels. Il est constitué d'une chambre de réaction entourée d'une paroi poreuse, à travers laquelle est injectée l'eau pure. Ceci forme une couche qui protège la paroi du réacteur contre les agents corrosifs, la précipitation des sels et la haute

température [141]. Afin de bien comprendre les principes de ces différents réacteurs, une description simplifiée est présentée dans l'annexe 2.

1.4.5.3 Conclusion

Les applications industrielles connues de l'eau supercritique concernent essentiellement l'oxydation. Elles peuvent assurer une oxydation pratiquement totale de la matière organique injectée avec la récupération de la chaleur ainsi dégagée. L'antériorité de cette technique par rapport à la gazéification peut expliquer son utilisation plus large. Les problèmes de corrosion et de précipitation des sels sont communs aux deux procédés. Les solutions mettant en jeu des parois localement plus froides pour limiter la précipitation des sels sont difficilement envisageables dans l'état actuel des procédés de gazéification mais devraient être examinées pour le développement de la technique. Il pourrait par exemple être envisagé le traitement simultané de deux solutions en conditions super et souscritiques (à pression identique) dans un réacteur double enveloppe, mais sans communication des flux.

1.4.5.4 Contraintes

Le procédé de gazéification en fluide supercritique de la biomasse très humide présente de nombreux avantages : les vitesses de réaction, les rendements, la séparation des gaz, la consommation énergétique réduite... Cependant, plusieurs contraintes liées aux propriétés physiques du réactant et aux conditions opératoires difficiles peuvent limiter l'industrialisation du procédé. Les contraintes concernent essentiellement la corrosion, la précipitation de sels, les hautes pressions et températures employées.

Corrosion

L'application de l'eau supercritique ou souscritique a été étudiée depuis les vingt dernières années. Elle a été utilisée dans différents domaines, par exemple : la gazéification ou la liquéfaction de biomasse, les synthèses chimiques, la formation des nanoparticules, l'oxydation des déchets et résidus bio et organiques... La corrosion mécanique et chimique se trouve augmentée dans les conditions extrêmes de ces applications : haute température, pression élevée, concentrations élevées en sels et/ou certaines espèces particulièrement agressives, pH etc...

Afin de résoudre le problème de la corrosion, plusieurs solutions ont été proposées et résumées par Marrone *et al.* [150] :

- Utilisation des matériaux ayant une résistance élevée à la corrosion

En général, les alliages à base de Ni (Inconel 600, 625, 718, C-276) sont des matériaux de base pour la construction de procédés de SCWO grâce à leur bonne propriétés mécaniques et à leur résistance à la corrosion. Parmi les alliages de Ni, l’Inconel 625 est plus résistant aux conditions supercritiques, alors que l’Inconel C-276 est plus résistant aux conditions sous-critiques.

Les alliages d’acier inoxydable sont utilisés également dans le procédé de SCWO. Ils sont employés dans les cas où le fluide est moins agressif ou quand la durée de vie prévue du système est limitée. En effet, la résistance mécanique et à la corrosion de l’acier inoxydable est plus faible que les alliages de Ni.

Certains métaux nobles (par exemple : Au et Pt) ont une meilleure résistance à la corrosion que les alliages à base de Ni et d’acier inoxydable. Ils peuvent être utilisés aussi pour construire le procédé de SCWO. Mais, leurs applications sont limitées à cause de leur prix très élevés. Le Ti n’est pas recommandé pour des procédés où l’oxydant est très concentré, puisque le contact entre le titane et l’oxydant (particulièrement l’oxygène pur) peut provoquer des risques d’incendies.

Les céramiques et les autres métaux (par exemple : acier inoxydable), étant peu coûteuses, sont utilisés comme matériaux de revêtement (liner) de réacteur.

- Revêtement

Ajouter un revêtement (par exemple : en métal ou en céramique) est un moyen efficace pour assurer la protection de la corrosion pour le procédé de SCWO. Le revêtement est conçu pour protéger le matériau structural principal (comme la paroi du réacteur) lorsque le matériau de structure n’a pas de résistance suffisante à la corrosion. La présence du matériau structural principal assure la tenue à la pression. La séparation des propriétés de résistance mécanique et de corrosion permet d’utiliser un grand nombre de matériaux ayant une bonne résistance à la corrosion mais une faible résistance mécanique et un coût élevé.

- Optimisation des conditions opératoires

L’optimisation des paramètres opératoires permet de mener le milieu réactionnel vers une région de corrosion moindre. Les travaux de Kritzer *et al.* [151] ont montré une

variation de la vitesse de corrosion en fonction du positionnement du couple T et P ce qui définit les limites d'une « zone » de corrosion élevée. En dessous et au-dessus de ces limites, la corrosion générale est moins importante et indépendante de la pression. Par contre, entre ces limites, la corrosion dépend fortement de la pression. Par exemple, pour une pression de 24 MPa, l'intervalle de température générant une corrosion élevée est de 320-380°C. Cependant pour une pression de 38 MPa, l'intervalle de température favorable à une corrosion globale importante s'étend de 320 à 450°C. Donc, pour limiter la corrosion dans les différents équipements composant le procédé de gazéification en eau supercritique, la température de ces appareils devrait être fixée au dessus de la température limite la plus haute, par exemple : 380°C pour 24 MPa. Ainsi la dissociation des acides, des sels et des bases en espèces corrosives pourra être moindre [136].

- Conception d'un nouveau réacteur

La conception d'un nouveau réacteur permet d'empêcher les composés corrosifs d'approcher la paroi du réacteur. Par exemple, le réacteur "Transpiring-wall" dispose d'une paroi poreuse à travers laquelle l'eau pure est admise dans l'espace réactionnel en formant une couche de protection plus froide contre les agents corrosifs et limitant la précipitation des sels [152]. Les détails de conception du réacteur sont donnés à l'annexe 2.

- Prétraitement d'alimentation

Le prétraitement d'alimentation comprend : la pré-neutralisation, la réduction de la concentration du composé corrosif et l'élimination de la substance agressive. Par exemple : la pré-neutralisation implique typiquement l'addition d'une substance basique à l'alimentation ou à l'entrée du réacteur pour neutraliser les composés acides corrosifs qui se forment dans le réacteur. Alternativement, l'acide peut être ajouté à la matière première alcaline.

Le milieu réactionnel en eau supercritique implique des conditions opératoires extrêmes. Pour contrôler le phénomène de corrosion, il faut combiner les différentes méthodes possibles (utilisation des matériaux résistant à la corrosion, optimisation des conditions opératoires, conception du réacteur...) afin d'adapter les conditions

expérimentales des applications différentes (l'oxydation, la conversion... en eau supercritique).

Précipitation des sels

L'eau est réputée un bon solvant pour la majeure partie des sels inorganiques (100 g L^{-1}) sous conditions normales (la partie 1.2.1.4), en concordance avec leur produit de solubilité et notamment la constante diélectrique de l'eau. Néanmoins, la solubilité de ces substances inorganiques diminue dramatiquement à l'approche du point critique (1-100 ppm). En conséquence, l'apparition des sels précipités entraîne des difficultés opératoires : l'encrassement, le bouchage et la corrosion de l'équipement [153].

Afin de résoudre le problème de la précipitation des sels, plusieurs solutions ont été proposées et résumées par Bermejo *et al.* [141] :

- L'augmentation de la pression, ainsi que de la densité de la phase supercritique permet d'augmenter, dans certaines limites, la solubilité de certains sels [154], [155]. Cependant, ces conditions augmentent la solubilisation de la couche d'oxyde protégeant les parois du réacteur et la corrosion est favorisée [156], [157] ;
- L'augmentation du débit afin de mettre les particules en suspension pour éviter le dépôt des sels. Cette méthode est employée par Chematur dans ses installations commerciales [158] ;
- L'utilisation des additifs dissous dans la solution d'alimentation. Deux types d'additifs sont employés. Le premier utilise des particules (silice...) qui jouent le rôle de phase mobile du lit fluidisé et présentent une grande surface spécifique disponible pour la précipitation des sels. Ces particules inertes sur lesquelles le sel se dépose sont entraînées avec le fluide dans le réacteur. Cependant, ces particules peuvent endommager l'équipement par la fréquence des chocs aux parois. L'autre type d'ajouts permet de modifier les propriétés du sel susceptible de précipiter en ajoutant un autre sel compatible avec le premier. En effet, ce mélange de sels fondus (saumures) présente alors une température de fusion plus basse que la température opératoire, ce qui évite alors la précipitation des sels [159] ;

- L'introduction dans le réacteur d'une phase mobile « inerte » par rapport au processus où les sels précipités peuvent se fixer [160]. Cette méthode est adaptée pour le fonctionnement à courte durée (quelques heures) de réacteurs particuliers. Pour un fonctionnement à longue durée (échelle industrielle), elle est moins satisfaisante car elle n'élimine pas la totalité des sels précipités ;
- La conception d'un nouveau réacteur où la précipitation des sels sur les parois peut être évitée. Celle-ci correspond aux réacteurs dont les parois sont protégés comme expliqué partie 1.4.5.2 et annexe 2).

Mais la meilleure solution pour éviter la précipitation des sels à l'intérieur du réacteur est de réduire directement les sels contenus dans la matière première en amont [26].

1.5 Conclusions

La production d'hydrogène par gazéification de la biomasse en eau supercritique est une méthode prometteuse dans les conditions du traitement de la biomasse à haute teneur en humidité. Les projets de recherche consacrés à cette voie sont relativement récents et les procédés proposés sont en cours de développement dans une phase pré industrielle. Le processus de gazéification dépend fortement des conditions opératoires : les gaz issus peuvent être riches en H₂ ou CH₄ en fonction du choix des paramètres opératoires (concentration, catalyseur, pression, température, temps séjour, agitation...). Pendant que la haute température favorise la gazéification, la pression n'a pas d'influence significative; les différents catalyseurs et l'oxydant permettent d'accélérer la réaction, de renforcer la sélectivité des gaz et de diminuer la formation de char.

Parmi les objectifs des recherches en cours dans le domaine, on peut noter l'augmentation de la teneur de biomasse dans la charge, la prolongation de la vie des catalyseurs et l'augmentation du rendement en hydrogène.

1.6 Références

- [1] « BP Statistical Review of World Energy June 2011 ». BP Statistical Review of World Energy.
- [2] « Plan d'action dans le domaine de la biomasse », *Journal officiel (COM(2005) 628 final)*, p. 49, 2006.
- [3] « The U.S. Generation IV Implementation Strategy ». U.S. Department of Energy Office of Nuclear Energy, Science and Technology, 2003.
- [4] Z. Grainger, « The potential for biomass in the energy mix », *Filtration & Separation*, vol. 43, n° 9, p. 28–30, 2006.

- [5] M. Batat et G. Ayar, « Biomass energy in the world, Use of biomass and potential trends. », *Energy Sources*, vol. 27, n^o. 10, p. 28–30, 2005.
- [6] « Technologies de Production d'Hydrogène ». [Online]. Available: http://www.enpc.fr/fr/formations/ecole_virt/trav-eleves/cc/cc0304/hydrogene/H2.htm. [Accessed: 04-août-2009].
- [7] J. O. Bockris, « The origin of ideas on a Hydrogen Economy and its solution to the decay of the environment », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27, p. 731-740, 2002.
- [8] J. D. Brosseau et J. E. Zajic, « Continuous microbial production of hydrogen gas », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 7, n^o. 8, p. 623–628, 1982.
- [9] P. Carlozzi et M. Lambardi, « Fed-batch operation for bio-H₂ production by *Rhodospseudomonas palustris* (strain 42OL) », *Renewable Energy*, vol. 34, n^o. 12, p. 2577-2584, 2009.
- [10] H. S. Jayasinghearachchi, P. M. Sarma, S. Singh, A. Aginihotri, A. K. Mandal, et B. Lal, « Fermentative hydrogen production by two novel strains of *Enterobacter aerogenes* HGN-2 and HT 34 isolated from sea buried crude oil pipelines », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n^o. 17, p. 7197-7207, 2009.
- [11] Y. Matsumura, « Evaluation of supercritical water gasification and biomethanation for wet biomass utilization in Japan », *Energy Conversion and Management*, vol. 43, n^o. 9-12, p. 1301-1310, 2002.
- [12] R. Harun, W. S. Y. Jason, T. Cherrington, et M. K. Danquah, « Microalgal biomass as a cellulosic fermentation feedstock for, bioethanol production », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 85, n^o. 2, p. 199-203, 2010.
- [13] S. Chader et H. Hacene, « Etude des procédés de production biologique de l'hydrogène », *Revue des énergies renouvelables*, vol. 10, n^o. 4, p. 497–505, 2007.
- [14] A. Duret, C. Friedli, et F. Maréchal, « Process design of Synthetic Natural Gas(SNG) production using wood gasification. », *Journal of Cleaner Production*, vol. 13, n^o. 15, p. 1434–1446, 2005.
- [15] M. Mozaffarian, R. W. R. Zwart, et H. Boerrigter, « “Green Gas” as SNG(Synthetic Natural Gas)-A Renewable Fuel with Conventional Quality. », *ECN Biomass*, vol. ECN-RX-04-085, 2004.
- [16] D. C. Elliott, « Catalytic hydrothermal gasification of biomass », *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 2, n^o. 3, p. 254–265, 2008.
- [17] Y. J. Lu, L. J. Guo, C. M. Ji, X. M. Zhang, X. H. Hao, et Q. H. Yan, « Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A parametric study », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, n^o. 7, p. 822-831, 2006.
- [18] J. S. Luterbacher, M. Fröling, F. Vogel, F. Maréchal, et J. W. Tester, « Hydrothermal Gasification of Waste Biomass: Process Design and Life Cycle Assessment », *Environmental Science & Technology*, vol. 43, n^o. 5, p. 1578-1583, 2009.
- [19] A. Roubaud, « Conversion du glycérol en eau supercritique ». CEA Valrhô – DTCD/SPDE/LFSM.
- [20] Y. Yoshida et al., « Comprehensive comparison of efficiency and CO₂ emissions between biomass energy conversion technologies--position of supercritical water gasification in biomass technologies », *Biomass and Bioenergy*, vol. 25, n^o. 3, p. 257-272, 2003.
- [21] T. B. Thomason et M. Modell, « Supercritical Water Destruction of Aqueous Wastes », *Hazardous Waste*, vol. 1, n^o. 4, p. 453-467, 1984.
- [22] A. Kruse et E. Dinjus, « Hot compressed water as reaction medium and reactant: Properties and synthesis reactions », *The Journal of Supercritical Fluids*,

39, n° 3, p. 362–380, 2007.

[23] W. Wagner, A. Saul, et A. Pruss, « International Equations for the Pressure Along the Melting and Along the Sublimation Curve of Ordinary Water Substance », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 23, p. 515, 1994.

[24] J. Chrastil, « Solubility of solids and liquids in supercritical gases », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 86, n° 15, p. 3016-3021, 1982.

[25] W. L. Marshall et E. U. Franck, « Ion product of water substance, 0–1000 °C, 1–10,000 bars New International Formulation and its background », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 10, n° 2, p. 295, 1981.

[26] P. Kritzer et E. Dinjus, « An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): Existing problems, possible solutions and new reactor concepts », *Chemical Engineering Journal*, vol. 83, n° 3, p. 207-214, 2001.

[27] M. Modell, R. P. Overend, T. A. Milne, et L. K. Mudge, « Gasification and liquefaction of forest products in supercritical water », in *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier Appl. Sci. Publ., 1985, p. 95–120.

[28] M. Uematsu et E. U. Frank, « Static Dielectric Constant of Water and Steam », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 9, p. 1291, 1980.

[29] W. L. Marshall et E. U. Franck, « Ion Product of Water Substance, 0-1000 C, 1-10,000 Bars. New International Formulation and Its Background, », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 10, n° 2, p. 295, 1981.

[30] S. E. Hunter et P. E. Savage, « Recent advances in acid- and base-catalyzed organic synthesis in high-temperature liquid water », *Chemical Engineering Science*, vol. 59, n° 22–23, p. 4903–4909, 2004.

[31] W. Bühler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, et C. Mas, « Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 22, n° 1, p. 37-53, 2002.

[32] P. Krammer et H. Vogel, « Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 16, n° 3, p. 189-206, 2000.

[33] D. Chakraborty et A. Chandra, « Diffusion of ions in supercritical water: Dependence on ion size and solvent density and roles of voids and necks », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 162, n° 1, p. 12-19, 2011.

[34] S. Aki et M. A. Abraham, « Catalytic Supercritical Water Oxidation of Pyridine: Comparison of Catalysts », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, n° 2, p. 358–367, 1998.

[35] A. Botti, F. Bruni, M. A. Ricci, et A. K. Soper, « Neutron diffraction study of high density supercritical water », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 109, p. 3180, 1998.

[36] A. A. Chialvo et P. T. Cummings, « Microstructure of Ambient and Supercritical Water. Direct Comparison between Simulation and Neutron Scattering Experiments », *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n° 4, p. 1309–1316, 1996.

[37] E. S. Fois, M. Sprik, et M. Parrinello, « Properties of supercritical water: an ab initio simulation », *Chemical Physics Letters*, vol. 223, n° 5-6, p. 411-415, 1994.

[38] N. Matubayasi, C. Wakai, et M. Nakahara, « Structural study of supercritical water. II. Computer simulations », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, p. 8000, 1999.

[39] M. Boero, K. Terakura, T. Ikeshoji, C. C. Liew, et M. Parrinello, « Water at supercritical conditions: A first principles study », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 115, p. 2219, 2001.

[40] Y. G. Bushuev et S. V. Davletbaeva, « New intermolecular interaction potential for simulation of water and aqueous solutions in a wide range of state

- parameters », *Russian Chemical Bulletin*, vol. 53, p. 742-750, 2004.
- [41] J. TEIXEIRA, « Les mystères de l'eau ». Techniques de l'ingénieur, 2006.
- [42] M. Nakahara, N. Matubayasi, C. Wakai, et Y. Tsujino, « Structure and dynamics of water: from ambient to supercritical », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 90, n° 1-3, p. 75-83, 2001.
- [43] V. Marques Leite dos Santos, F. G. Brady Moreira, et R. L. Longo, « Topology of the hydrogen bond networks in liquid water at room and supercritical conditions: a small-world structure », *Chemical Physics Letters*, vol. 390, n° 1-3, p. 157-161, 2004.
- [44] M. Boero, T. Ikeshoji, C. C. Liew, K. Terakura, et M. Parrinello, « Hydrogen Bond Driven Chemical Reactions: Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime into ϵ -Caprolactam in Supercritical Water », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n° 20, p. 6280-6286, 2004.
- [45] A. G. Kalinichev, « Molecular Simulations of Liquid and Supercritical Water: Thermodynamics, Structure, and Hydrogen Bonding », *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 42, n° 1, p. 83-129, 2001.
- [46] T. Tsukahara, « ^{17}O Chemical shift and spin-lattice relaxation measurements of water in liquid and supercritical states by using high-resolution multinuclear NMR », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 26, n° 1, p. 73-82, 2003.
- [47] N. Matubayasi, C. Wakai, et M. Nakahara, « Structural study of supercritical water. I. Nuclear magnetic resonance spectroscopy », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 107, p. 9133, 1997.
- [48] I. A. Beta, J.-C. Li, et M.-C. Bellissent-Funel, « A quasi-elastic neutron scattering study of the dynamics of supercritical water », *Chemical Physics*, vol. 292, n° 2-3, p. 229-234, 2003.
- [49] I. M. Svishchev et A. Y. Plugatyr, « Hydroxyl Radical in Aqueous Solution: Computer Simulation », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n° 9, p. 4123-4128, 2005.
- [50] S. H. Lee, P. T. Cummings, J. M. Simonson, et R. E. Mesmer, « Molecular dynamics simulation of the limiting conductance of NaCl in supercritical water », *Chemical Physics Letters*, vol. 293, n° 3-4, p. 289-294, 1998.
- [51] H. Cochran, « Solvation in supercritical water », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 71, n° 1-2, p. 1-16, 1992.
- [52] A. Kruse et E. Dinjus, « Hot compressed water as reaction medium and reactant: Properties and synthesis reactions », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 39, n° 3, p. 362-380, 2007.
- [53] T. M. Seward et T. Driesner, « Hydrothermal solution structure: Experiments and computer simulations », in *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures*, London: Academic Press, 2004, p. 149-182.
- [54] P. B. Balbuena, K. P. Johnston, et P. J. Rossky, « Molecular Dynamics Simulation of Electrolyte Solutions in Ambient and Supercritical Water. 1. Ion Solvation », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, n° 7, p. 2706-2715, 1996.
- [55] P. B. Balbuena, K. P. Johnston, et P. J. Rossky, « Molecular Dynamics Simulation of Electrolyte Solutions in Ambient and Supercritical Water. 2. Relative Acidity of HCl », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, n° 7, p. 2716-2722, 1996.
- [56] A. A. Chialvo, P. T. Cummings, H. D. Cochran, J. M. Simonson, et R. E. Mesmer, « $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ ion pair association in supercritical water », *J. Chem. Phys.*, vol. 103, n° 21, p. 9379, 1995.
- [57] Z. Zhang et Z. Duan, « Lithium chloride ionic association in dilute aqueous

- solution: a constrained molecular dynamics study », *Chemical Physics*, vol. 297, n^o. 1-3, p. 221-233, 2004.
- [58] V. Simonet, Y. Calzavara, J. L. Hazemann, R. Argoud, O. Geaymond, et D. Raoux, « X-ray absorption spectroscopy studies of ionic association in aqueous solutions of zinc bromide from normal to critical conditions », *J. Chem. Phys.*, vol. 117, n^o. 6, p. 2771, 2002.
- [59] M. G. E. Goemans, T. J. Funk, M. A. Sedillo, S. J. Buelow, et G. K. Anderson, « Electrical conductances of aqueous solutions of inorganic nitrates at 25-505°C and 100-490 bar », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 11, n^o. 1-2, p. 61-70, 1997.
- [60] T. Yagasaki, K. Iwahashi, S. Saito, et I. Ohmine, « A theoretical study on anomalous temperature dependence of pK_w of water », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, n^o. 14, p. 144504, 2005.
- [61] H. Takahashi, W. Satou, T. Hori, et T. Nitta, « An application of the novel quantum mechanical/molecular mechanical method combined with the theory of energy representation: An ionic dissociation of a water molecule in the supercritical water », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, n^o. 4, p. 44504, 2005.
- [62] R. van Eldik et F.-G. Klärner, *High Pressure Chemistry: Synthetic, Mechanistic, and Supercritical Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
- [63] L. J. Sealock, D. C. Elliott, E. G. Baker, et R. S. Butner, « Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 1. Historical perspective and continuing developments », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 32, n^o. 8, p. 1535–1541, 1993.
- [64] P. E. Savage, S. Gopalan, T. I. Mizan, C. J. Martino, et E. E. Brock, « Reactions at supercritical conditions: Applications and fundamentals ». [Online]. Available: <http://deepblue.lib.umich.edu/handle/2027.42/37432>. [Accessed: 19-août-2009].
- [65] H. Schmieder et J. Abeln, « Supercritical Water Oxidation: State of the Art », *Chemical Engineering & Technology*, vol. 22, n^o. 11, p. 903–908, 1999.
- [66] T. Miyazawa et T. Funazukuri, « Hydrothermal Production of Mono(galacturonic acid) and the Oligomers from Poly(galacturonic acid) with Water under Pressures », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, n^o. 10, p. 2310-2314, 2004.
- [67] R. L. Smith, P. Atmaji, Y. Hakuta, M. Kawaguchi, T. Adschiri, et K. Arai, « Recovery of metals from simulated high-level liquid waste with hydrothermal crystallization », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 11, n^o. 1-2, p. 103-114, 1997.
- [68] A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato, K. K. Bando, M. Osada, et M. Shirai, « Hydrogen production from woody biomass over supported metal catalysts in supercritical water », *Catalysis Today*, vol. 146, n^o. 1-2, p. 192-195, 2008.
- [69] S. R. A. Kersten, B. Potic, W. Prins, et W. P. M. Van Swaaij, « Gasification of Model Compounds and Wood in Hot Compressed Water », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, n^o. 12, p. 4169-4177, 2006.
- [70] K. Sue et al., « One-Pot Synthesis of Nickel Particles in Supercritical Water », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, n^o. 2, p. 623-626, 2006.
- [71] A. Kruse, « Hydrothermal biomass gasification », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 47, n^o. 3, p. 391-399, 2009.
- [72] R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, et J. A. Dumesic, « A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 56, n^o. 1-2, p. 171-186,

2005.

[73] R. D. Cortright, R. R. Davda, et J. A. Dumesic, « Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water », *Nature*, vol. 418, n° 6901, p. 964–967, 2002.

[74] F. V. Andrew A. Peterson, « Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies », *Energy & Environmental Science*, vol. 1, p. 32-65, 2008.

[75] M. J. Antal, S. G. Allen, D. Schulman, X. Xu, et R. J. Divilio, « Biomass Gasification in Supercritical Water† », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, n° 11, p. 4040-4053, 2000.

[76] Y. Lu, L. Guo, X. Zhang, et Q. Yan, « Thermodynamic modeling and analysis of biomass gasification for hydrogen production in supercritical water », *Chemical Engineering Journal*, vol. 131, n° 1-3, p. 233-244, 2007.

[77] B. Potic, S. R. A. Kersten, W. Prins, et W. P. M. van Swaij, « A High-Throughput Screening Technique for Conversion in Hot Compressed Water », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, n° 16, p. 4580–4584, 2004.

[129] Y. Matsumura et al., « Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects », *Biomass and Bioenergy*, vol. 29, n° 4, p. 269-292, 2005.

[93] L. J. Guo, Y. J. Lu, X. M. Zhang, C. M. Ji, Y. Guan, et A. X. Pei, « Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A systematic experimental and analytical study », *Catalysis Today*, vol. 129, n° 3-4, p. 275-286, 2007.

[78] X. H. Hao, L. J. Guo, X. Mao, X. M. Zhang, et X. J. Chen, « Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, n° 1, p. 55-64, 2003.

[81] D. C. Elliott, L. J. Sealock, R. S. Butner, E. G. Baker, et G. G. Neuenschwander, « Low-temperature conversion of high-moisture biomass: Continuous reactor system results », oct-1989. [Online]. Available: <http://adsabs.harvard.edu/abs/1989STIN...9014683E>. [Accessed: 18-juill-2011].

[80] I. G. Lee, M. S. Kim, et S. K. Ihm, « Gasification of Glucose in Supercritical Water », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 41, n° 5, p. 1182-1188, 2002.

[83] A. PEI, R. Zhang, H. JIN, et J. GUO, « Research on catalysts and their catalytic characteristics for hydrogen production by gasification of peanut shell in supercritical water », *Journal of Xi'an Jiaotong University*, vol. 42, n° 7, p. 913–918, 2008.

[84] G. T. Hong et M. . Spritzer, « Supercritical water oxidation. », in *Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review.*, vol. NREL/CP-610–32405.

[83] M. Watanabe, H. Inomata, M. Osada, T. Sato, T. Adschiri, et K. Arai, « Catalytic effects of NaOH and ZrO₂ for partial oxidative gasification of n-hexadecane and lignin in supercritical water[small star, filled] », *Fuel*, vol. 82, n° 5, p. 545-552, 2003.

[84] Y. J. Lu, H. Jin, L. J. Guo, X. M. Zhang, C. Q. Cao, et X. Guo, « Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, n° 21, p. 6066-6075, 2008.

[85] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, et K. Arai, « Kinetics of Glucose Epimerization and Decomposition in Subcritical and Supercritical Water », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 36, n° 5, p. 1552-1558, 1997.

[86] A. Sinag, A. Kruse, et V. Schwarzkopf, « Key Compounds of the Hydropyrolysis of Glucose in Supercritical Water in the Presence of K₂CO₃ »,

- Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42, n° 15, p. 3516-3521, 2003.
- [87] E. Weiss-Hortala, A. Kruse, C. Ceccarelli, et R. Barna, « Influence of phenol on glucose degradation during supercritical water gasification », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 53, n° Issues 1-3, p. 42-47, 2010.
- [88] T. Minowa et T. Ogi, « Hydrogen production from cellulose using a reduced nickel catalyst », *Catalysis Today*, vol. 45, n° 1-4, p. 411-416, 1998.
- [89] M. Watanabe, H. Inomata, et K. Arai, « Catalytic hydrogen generation from biomass (glucose and cellulose) with ZrO₂ in supercritical water », *Biomass and Bioenergy*, vol. 22, n° 5, p. 405-410, 2002.
- [90] Z. Fang, T. Minowa, C. Fang, J. Smith, H. Inomata, et J. A. Kozinski, « Catalytic hydrothermal gasification of cellulose and glucose », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, n° 3, p. 981-990, 2008.
- [91] O. Bobleter, « Hydrothermal degradation of polymers derived from plants », *Progress in Polymer Science*, vol. 19, n° 5, p. 797-841, 1994.
- [92] Z. Helwani, M. R. Othman, N. Aziz, W. J. N. Fernando, et J. Kim, « Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review », *Fuel Processing Technology*, vol. 90, n° 12, p. 1502-1514, 2009.
- [94] T. Yoshida, Y. Oshima, et Y. Matsumura, « Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water », *Biomass and Bioenergy*, vol. 26, n° 1, p. 71-78, 2004.
- [95] S.-Y. Lin, Y. Suzuki, H. Hatano, et M. Harada, « Hydrogen Production from Hydrocarbon by Integration of Water–Carbon Reaction and Carbon Dioxide Removal (HyPr–RING Method) », *Energy & Fuels*, vol. 15, n° 2, p. 339-343, 2001.
- [96] H. Schmieder et al., « Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 17, n° 2, p. 145-153, 2000.
- [97] D. C. Elliott, L. J. J. Sealock, R. S. Butner, E. G. Baker, et G. G. Neuenschwander, « Low-temperature conversion of high-moisture biomass: Continuous reactor system results », 1989.
- [98] D. C. Elliott, « Catalytic hydrothermal gasification of biomass », *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 2, n° 3, p. 254-265, 2008.
- [100] A. G. Chakinala, D. W. F. (Wim) Brilman, W. P. M. van Swaaij, et S. R. A. Kersten, « Catalytic and Non-catalytic Supercritical Water Gasification of Microalgae and Glycerol », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, n° 3, p. 1113–1122, 2009.
- [100] D. Elliott et al., « Catalytic Hydrothermal Gasification of Lignin-Rich Biorefinery Residues and Algae », 2009.
- [101] A. Kruse et A. Gawlik, « Biomass Conversion in Water at 330–410 °C and 30–50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42, n° 2, p. 267-279, 2003.
- [102] A. Kruse, A. Krupka, V. Schwarzkopf, C. Gamard, et T. Henningsen, « Influence of Proteins on the Hydrothermal Gasification and Liquefaction of Biomass. 1. Comparison of Different Feedstocks », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, n° 9, p. 3013-3020, 2005.
- [103] T. M. Aida et al., « Dehydration of d-glucose in high temperature water at pressures up to 80 MPa », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 40, n° 3, p. 381-388, 2007.
- [105] B. Girisuta, L. P. B. Janssen, et H. J. Heeres, « A kinetic study on the conversion of glucose to levulinic acid », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 84, p. 339–349, 2006.
- [105] M. Sasaki, G. Sekiguchi, T. Adschiri, et K. Arai, « Rapid and selective

conversion of cellulose to valuable chemical intermediates with supercritical water », in *Proceeding. 6th International Symposium on Supercritical*, 2003.

[107] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, et K. Arai, « Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 38, n° 8, p. 2888–2895, 1999.

[107] Z. Srokol, A.-G. Bouche, A. van Estrik, R. C. J. Strik, T. Maschmeyer, et J. A. Peters, « Hydrothermal upgrading of biomass to biofuel; studies on some monosaccharide model compounds », *Carbohydrate Research*, vol. 339, n° 10, p. 1717-1726, 2004.

[108] A. Onda, T. Ochi, K. Kajiyoshi, et K. Yanagisawa, « A new chemical process for catalytic conversion of d-glucose into lactic acid and gluconic acid », *Applied Catalysis A: General*, vol. 343, n° 1-2, p. 49-54, 2008.

[109] D. Klingler et H. Vogel, « Influence of process parameters on the hydrothermal decomposition and oxidation of glucose in sub- and supercritical water next term », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 55, n° 1, p. 259-270, 2000.

[109] A. Chuntanapum, T. L.-K. Yong, S. Miyake, et Y. Matsumura, « Behavior of 5-HMF in Subcritical and Supercritical Water », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, n° 9, p. 2956-2962, 2008.

[111] M. Watanabe, M. Mochiduki, S. Sawamoto, T. Adschiri, et K. Arai, « Partial oxidation of n-hexadecane and polyethylene in supercritical water », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 20, n° 3, p. 257-266, 2001.

[112] K. Kudo et K. Komatsu, « Selective formation of methane in reduction of CO₂ with water by Raney alloy catalyst », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 145, p. 257-264, 1999.

[113] J. B. Gadhe et R. B. Gupta, « Hydrogen Production by Methanol Reforming in Supercritical Water: Suppression of Methane Formation », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, n° 13, p. 4577-4585, 2005.

[114] T. Sato, S. Kurosawa, R. L. Smith, T. Adschiri, et K. Arai, « Water gas shift reaction kinetics under noncatalytic conditions in supercritical water », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 29, n° 1-2, p. 113-119, 2004.

[116] D. C. Elliott, R. T. Hallen, et L. J. Sealock, « Aqueous catalyst systems for the water-gas shift reaction. 2. Mechanism of basic catalysis », *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 22, n° 3, p. 431–435, 1983.

[116] A. Kruse, D. Meier, P. Rimbrecht, et M. Schacht, « Gasification of Pyrocatechol in Supercritical Water in the Presence of Potassium Hydroxide », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, n° 12, p. 4842-4848, 2000.

[118] M. R. Piairie, A. Renken, J. G. Highfield, K. R. Thampi, et M. Graetzel, « Fourier transform infrared spectroscopic study of carbon dioxide methanation on supported ruthenium », *Journal of Catalysis*, vol. 129, n° 1, p. 130–44, 1991.

[119] T. Sato, M. Osada, M. Watanabe, M. Shirai, et K. Arai, « Gasification of Alkylphenols with Supported Noble Metal Catalysts in Supercritical Water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, n° 19, p. 4277–4282, 2003.

[120] D. C. Elliott, L. J. Sealock, et E. G. Baker, « Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 2. Development of catalysts for gasification », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 32, n° 8, p. 1542–1548, 1993.

[120] D. C. Elliott, T. R. Hart, et G. G. Neuenschwander, « Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 8. Improved Catalysts for Hydrothermal Gasification », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, n° 11, p. 3776-3781, 2006.

- [121] T. Minowa, F. Zhen, et T. Ogi, « Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst », *Journal of Supercritical Fluids*, The, vol. 13, n^o. 1-3, p. 253-259, 1998.
- [122] P. Azadi et R. Farnood, « Review of heterogeneous catalysts for sub- and supercritical water gasification of biomass and wastes », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, n^o. 16, p. 9529-9541, 2011.
- [123] M. Osada, T. Sato, M. Watanabe, T. Adschiri, et K. Arai, « Low-Temperature Catalytic Gasification of Lignin and Cellulose with a Ruthenium Catalyst in Supercritical Water », *Energy & Fuels*, vol. 18, n^o. 2, p. 327-333, 2004.
- [124] G. X. Hu et H. Huang, « Hydrogen rich fuel gas production by gasification of wet biomass using a CO₂ sorbent », *Biomass and Bioenergy*, vol.33, n^o. 5, p. 899-906, 2009.
- [125] D. Xu, S. Wang, X. Hu, C. Chen, Q. Zhang, et Y. Gong, « Catalytic gasification of glycine and glycerol in supercritical water », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n^o. 13, p. 5357-5364, 2009.
- [126] X. Xu, Y. Matsumura, J. Stenberg, et M. J. Antal, « Carbon-Catalyzed Gasification of Organic Feedstocks in Supercritical Water† », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 35, n^o. 8, p. 2522-2530, 1996.
- [128] M. J. Antal, « Synthesis gas production from organic wastes by pyrolysis/steam reforming », *Energy from Biomass and Wastes*, p. 495-524, 1978.
- [128] R. Hashaikh, I. S. Butler, et J. A. Kozinski, « Selective Promotion of Catalytic Reactions during Biomass Gasification to Hydrogen », *Energy & Fuels*, vol. 20, n^o. 6, p. 2743-2747, 2006.
- [130] N. Boukis, V. Diem, E. Dinjus, U. Galla, et A. Kruse, « Biomass gasification in supercritical water », in *Proceedings of the 12th European conference on biomass for energy, industry and climate protection*, Amsterdam, p. 396-399. 2002,
- [131] Y. Matsumura et al., « Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects », *Biomass and Bioenergy*, vol. 29, n^o. 4, p. 269-292, 2005.
- [132] D. C. Elliott, M. R. Phelps, L. J. Sealock, et E. G. Baker, « Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 4. Continuous-Flow Reactor Process Development Experiments for Organics Destruction », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 33, n^o. 3, p. 566-574, 1994.
- [133] T. Rogalinski, T. Ingram, et G. Brunner, « Hydrolysis of lignocellulosic biomass in water under elevated temperatures and pressures », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 47, n^o. 1, p. 54-63, 2008.
- [134] C. Di Blasi, C. Branca, A. Galgano, D. Meier, I. Brodzinski, et O. Malmros, « Supercritical gasification of wastewater from updraft wood gasifiers », *Biomass and Bioenergy*, vol. 31, n^o. 11-12, p. 802-811, 2007.
- [135] Y. Calzavara, C. Jousot-Dubien, H.-A. Turc, E. Fauvel, et S. Sarrade, « A new reactor concept for hydrothermal oxidation », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 31, n^o. 2, p. 195-206, 2004.
- [136] F. Mancini, « Traitement des déchets issus de la biomasse pour la génération d'énergie », L'UNIVERSITE BORDEAUX I, 2006.
- [137] T. Yoshida, S. Yanachi, et Y. Matsumura, « Glucose Decomposition in Water under Supercritical Pressure at 448-498 K », *Journal of the Japan institute of Energy*, vol. 86, n^o. 9, p. 700-706, 2007.
- [138] P. Escot Bocanegra et al., « Gasification study of winery waste using a hydrothermal diamond anvil cell », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 53, n^o. 1-3, p. 72-81, 2010.
- [139] D. Yu, M. Aihara, et M. J. Antal, « Hydrogen production by steam reforming

- glucose in supercritical water », *Energy & Fuels*, vol. 7, n° 5, p. 574–577, 1993.
- [140] R. Hashaikeh, Z. Fang, I. Gökalp, et J. A. Kozinski, « Gasification of Selected Biofuels to Hydrogen in Supercritical Water », in *Third european combustion meeting ECM, 2007*.
- [141] M. D. Bermejo et M. J. Cocero, « Supercritical water oxidation: A technical review », *AIChE Journal*, vol. 52, n° 11, p. 3933-3951, 2006.
- [142] M. G. E. Goemans, F. M. Tiller, L. Li, et E. F. Gloyna, « Separation of metal oxides from supercritical water by crossflow microfiltration », *Journal of Membrane Science*, vol. 124, n° 1, p. 129-145, 1997.
- [143] E. Fauvel, C. Jousot-Dubien, P. Guichardon, G. Charbit, F. Charbit, et S. Sarrade, « A double-wall reactor for hydrothermal oxidation with supercritical water flow across the inner porous tube », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 28, n° 1, p. 47-56, 2004.
- [144] M. J. Cocero, E. Alonso, M. T. Sanz, et F. Fdz-Polanco, « Supercritical water oxidation process under energetically self-sufficient operation », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 24, n° 1, p. 37-46, 2002.
- [145] E. D. Lavric, H. Weyten, J. De Ruyck, V. Plesu, et V. Lavric, « Delocalized organic pollutant destruction through a self-sustaining supercritical water oxidation process », *Energy Conversion and Management*, vol. 46, n° 9-10, p. 1345-1364, 2005.
- [146] J. W. Griffith et D. H. Raymond, « The first commercial supercritical water oxidation sludge processing plant », *Waste Management*, vol. 22, n° 4, p. 453-459, 2002.
- [147] G. T. Hong, W. R. Killilea, et T. B. Thomason, « Method for solids separation in a wet oxidation type process », patent references 2474705, 3807564, 19891989.
- [148] E. Fauvel, C. Jousot-Dubien, P. Guichardon, G. Charbit, F. Charbit, et S. Sarrade, « A double-wall reactor for hydrothermal oxidation with supercritical water flow across the inner porous tube », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 28, n° 1, p. 47-56, 2004.
- [149] P. Whiting, « Reversible flow supercritical reactor and method for operating same », U.S. Patent 5560823.1994.
- [150] P. A. Marrone et G. T. Hong, « Corrosion control methods in supercritical water oxidation and gasification processes », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 51, n° 2, p. 83-103, 2009.
- [151] P. Kritzer, « Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 29, n° 1-2, p. 1-29, 2004.
- [152] M. D. Bermejo, F. Fdez-Polanco, et M. J. Cocero, « Effect of the Transpiring Wall on the Behavior of a Supercritical Water Oxidation Reactor: Modeling and Experimental Results », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, n° 10, p. 3438-3446, 2006.
- [153] M. Hodes, P. A. Marrone, G. T. Hong, K. A. Smith, et J. W. Tester, « Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation--Part A: fundamentals and research », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 29, n° 3, p. 265-288, 2004.
- [154] E. U. Franck, « Physicochemical Properties of Supercritical Solvents (Invited Lecture) », *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 88, n° 9, p. 820-825, 1984.
- [155] E. H. Oelkers et H. C. Helgeson, « Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: dissociation constants for supercritical alkali metal halides at temperatures from 400 to 800.degree.C and pressures from 500 to 4000 bar », *The Journal of Physical*

Chemistry, vol. 92, n° 6, p. 1631-1639, 1988.

[156] P. Kritzer, M. Schacht, et E. Dinjus, « The corrosion behaviour of nickel-base alloy 625 (NiCr22Mo9Nb; 2.4856) and ceria stabilized tetragonal zirconia polycrystal (Ce-TZP) against oxidizing aqueous solutions of hydrofluoric acid (HF), hydrobromic acid (HBr), and hydriodic acid (HI) at sub- and supercritical temperatures », *Materials and Corrosion*, vol. 50, n° 9, p. 505-516, 1999.

[157] « Corrosion behavior of alloys 625 and 718 in supercritical water ». [Online]. Available: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsid=18928853>. [Accessed: 02-mai-2011].

[158] L. Stenmark, « Aqua Critox®, the Chematur Engineering concept for SCWO », presented at the Supercritical Water Oxidation—Achievements and Challenges in Commercial Applications, Strategic Analysis, Arlington(Virginia) (USA), 2001.

[159] P. A. Marrone, M. Hodes, K. A. Smith, et J. W. Tester, « Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation--part B: commercial/full-scale applications », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 29, n° 3, p. 289-312, 2004.

[160] T. G. McGuinness, « Supercritical oxidation reactor apparatus and method ». US Patent 5,384,051, 1995.

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux et protocoles opératoires

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux et protocoles opératoires

Dans ce chapitre sont décrits les dispositifs expérimentaux employés pour les études menées sur la gazéification en eau supercritique (SCWG) des modèles de biomasse utilisés, ainsi que les méthodes d'analyse des différentes phases obtenues.

Les réactions de gazéification en eau super critique ont été réalisées dans trois réacteurs différents. Ces derniers se différencient par leur taille et leur mode de fonctionnement (batch ou continu). En mode discontinu, des mini-autoclaves de 5 mL et un grand autoclave de 500 mL ont été utilisés. En mode continu, une seule configuration de réacteur a été retenue, celle du réacteur parfaitement mélangé.

Les outils d'analyse des phases liquides, solides et gazeuses sont aussi détaillés dans ce chapitre. Les résultats de ces analyses sont utilisés pour comparer l'efficacité de la gazéification, alors ce chapitre regroupe aussi les équations établies pour déterminer la performance du procédé. L'ensemble de ces équations sera utilisé par la suite dans les chapitres traitant des résultats expérimentaux.

2.1 Les réacteurs

La thématique de recherche dédiée aux procédés de valorisation de la biomasse par conversion en eau supercritique a commencé à être développée très récemment au centre RAPSODEE et les équipements n'ont été acquis que mi 2009. Avant cette date, aucun appareil ne permettait de gazéifier de la matière organique dans des conditions de température et de pression supercritiques : c'est-à-dire au delà du point critique de l'eau ($P \geq 22,1$ MPa, et $T \geq 374^\circ\text{C}$). Avant de choisir le type de réacteur à implanter au laboratoire RAPSODEE, une étude bibliographique exhaustive des procédés envisageables a été réalisée. Dans le domaine de la recherche en eau supercritique à l'échelle du laboratoire, les réacteurs utilisés sont : l'autoclave batch, le microréacteur (capillaire en quartz, cellule en diamant), et des réacteurs continus... (voir détails des

technologies dans le Chapitre 1.4.5 et annexe 2). Chacun de ces procédés présente des avantages et des inconvénients, qui sont regroupés de manière synthétique dans le Tableau 2-1 :

Systeme	Avantage	Inconvénient
Procédé discontinu	-concentration de biomasse élevée -simple et robuste	-volume faible - $P=f(m \text{ biomasse}, T, \text{cat. X, etc.})$ -analyse hors ligne -mélange par la convection -durée d'expérience courte -effet catalytique des parois
Microréacteur (capillaires en quartz ou Diamond Anvil Cell)	-pas d'effet catalytique des parois -optique accessible	-manipulation difficile (soudure etc.) -quantité d'échantillon très faible -analyse difficile -nuisance potentielle (explosion du tube capillaire)
Procédé continu	-durée d'expérience longue -P, T contrôlables -analyse en ligne -système continu	-manipulation compliqué -perte de charge importante à cause du catalyseur hétérogène -alimentation en liquide obligatoire

Tableau 2-1 : Caractéristiques des réacteurs.

D'après ces caractéristiques, le Centre RAPSODEE a choisi de s'équiper de mini-autoclaves d'un volume de 5 mL chacun et d'un réacteur batch agité d'un volume de 500 mL. Ces réacteurs constituent le point de départ de la recherche dans le domaine de gazéification de biomasse en eau supercritique au laboratoire. Les critères de sélection des équipements ont été : la simplicité, la robustesse, la maniabilité et la souplesse d'exploitation.

Le réacteur de 500 mL permet d'atteindre une température de 500°C et une pression de 30 MPa. La pression et la température sont suivies en temps réel à l'intérieur de l'autoclave. De plus, ce réacteur a une vitesse maximale de montée en température de 20°C min⁻¹ et le contrôle de température est automatique. L'agitateur permet d'améliorer le transfert de chaleur et de matière.

Les mini-autoclaves sont conçus pour atteindre au maximum une température de 600°C et une pression de 30 MPa. Ils sont simples d'utilisation et moins coûteux. Par contre le suivi de la température et de la pression à l'intérieur de l'autoclave n'est pas possible.

Ces autoclaves correspondent parfaitement aux critères de sélection d'équipement retenus. C'est pour cette raison que le procédé discontinu a été choisi par rapport à un procédé continu.

Dans cette thèse, une seule configuration de réacteur continu a été utilisée : le réacteur parfaitement mélangé, développé par l'I.C.M.C.B de Bordeaux. Ce réacteur permettra d'étudier le passage du procédé à fonctionnement discontinu vers un fonctionnement continu.

2.1.1 Mini autoclave

Pour conduire les essais aux températures et pressions relativement élevées, 10 mini-autoclaves identiques sont utilisés. Chaque mini-autoclave est un cylindre creux en inox (316Ti). La cavité intérieure représente un volume utile de 5mL. Le réacteur se compose de deux pièces : un « corps » et un « chapeau » qui sont vissés ensemble (Figure 2-1). Entre les deux parties, un joint en cuivre est utilisé pour assurer l'étanchéité à la pression. Chaque mini-autoclave dispose d'un trou percé dans le « chapeau » et situé au niveau du pas de vis. Sa localisation permet d'assurer l'étanchéité lorsque le réacteur est fermé et permet de libérer aisément le gaz lors de l'ouverture du réacteur.

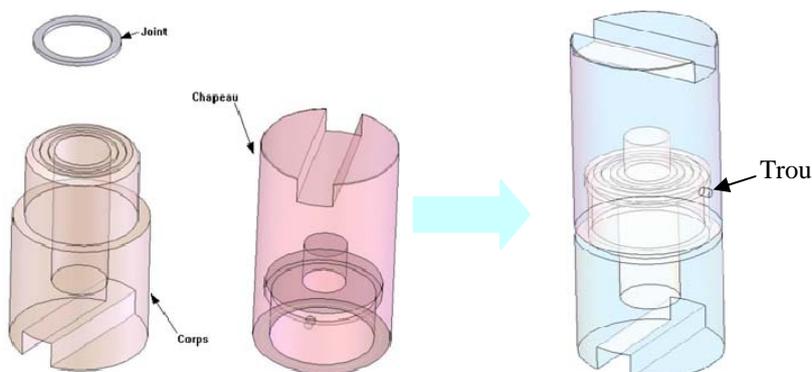


Figure 2-1: Schéma d'un mini-autoclave.

Les expériences dans les mini-autoclaves comprennent plusieurs étapes : le remplissage du réacteur, la fermeture du réacteur, la mise en température, la réaction, le refroidissement, l'ouverture du réacteur et le prélèvement d'échantillons.

Le remplissage du mini-autoclave se fait à l'aide d'une micropipette. La masse de solution est mesurée sur une balance analytique et dépend du couple température-pression fixé pour mener la réaction (voir le Chapitre 2.1.1.1).

Une fois l'autoclave fermé, il est placé dans le système d'ouverture/fermeture (Figure 2-2) qui le moule. Un inertage à l'azote est possible dans ce système par l'intermédiaire du trou présent sur le « chapeau ». Le serrage est effectué au moyen d'une clé dynamométrique d'un couple de 100 N m pour assurer la tenue à la

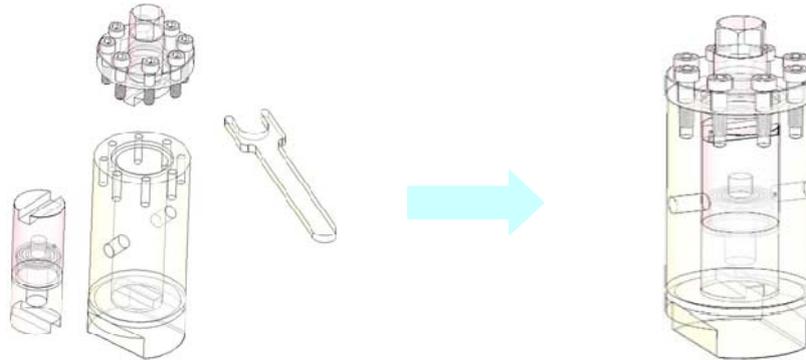


Figure 2-2 : Schéma du système de fermeture.

Ensuite, les autoclaves fermés hermétiquement sont placés dans un four Nabertherm L5/11/P320 préchauffé à la température souhaitée (5 mini autoclaves ensemble). Les autoclaves sont à la fois chauffés par contact et par convection. La vitesse de montée en température dépend du nombre de mini-autoclaves placés dans le four, de la consigne de température, etc. Pendant la chauffe, le profil de température à l'intérieur du réacteur n'est pas le même que celui du four car il y a un retard dû au transfert de chaleur. La modélisation du transfert de chaleur dans un mini-autoclave a été réalisée en utilisant le logiciel COMSOL. Pour la modélisation, un autoclave pris initialement à température ambiante (25°C) a été placé dans le four préchauffé à 400°C. Le profil de température au sein de l'autoclave (au milieu) a été repéré au cours du temps en considérant que la température du four était fixe et égale à 400°C. La Figure 2-3 (a) montre le profil de montée en température à l'intérieur de l'autoclave en fonction du temps. L'intérieur de l'autoclave atteint 371°C (T_c) après environ 20 min, ce qui est plus lent que le temps nécessaire pour l'atteinte de la même température par l'enceinte du four (10 à 15 min, déterminé expérimentalement). La Figure 2-3 (b) montre la simulation avec COMSOL du champ de température dans l'autoclave à 400°C après 35 min passées dans le four (après l'introduction). Un faible écart de température (< 2°C) est constaté à l'intérieur du réacteur. Les mini-autoclaves permettent donc de travailler dans une ambiance de température relativement homogène si le temps de mise en contact de l'autoclave avec le four est suffisamment long.

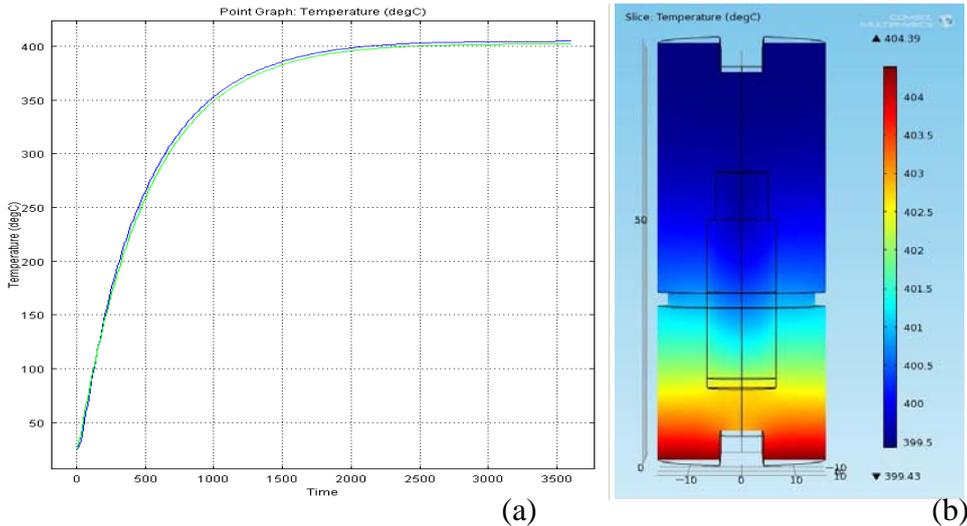


Figure 2-3 : Profil de température à l'intérieur du mini-autoclave en fonction du temps (a) et profil de température de l'autoclave à 400°C après 35min (b).

Pour les expérimentations qui seront présentées dans les chapitres suivants, le décompte du temps de réaction débutera une fois la température du four stabilisée. En tenant compte cependant des résultats de modélisation obtenus à la Figure 2-3, il apparaît que le décompte de ce temps de réaction démarrera alors que la température à l'intérieur de l'autoclave ne sera pas parfaitement homogène, et n'aura peut être pas atteint la température fixée. Le temps nécessaire à l'obtention de la température de réaction homogène dans les réacteurs est variable, il dépend du nombre d'autoclaves, de la quantité de matière, du couple T-P choisi... Il ne peut donc pas être comparable pour l'ensemble des expérimentations. Par soucis de comparaison, le temps de réaction utilisé dans l'ensemble des travaux sera donc comptabilisé lorsque la température du four sera stable à la température de réaction. Le temps de montée en température nécessaire à cette stabilisation sera mesuré et comparé pour un ensemble d'expériences. Si celui-ci est trop éloigné, la série ne sera pas prise en compte pour la comparaison des performances de la gazéification.

A la fin de l'essai, les autoclaves sont placés sous la hotte pour être refroidis à l'air (courant forcé) jusqu'à la température ambiante. Un temps de refroidissement d'environ 20 min est nécessaire.

Après le refroidissement, l'autoclave est placé dans le système de prélèvement afin d'être ouvert, de manière à séparer et recueillir les phases solide, liquide et gazeuse (voir le Chapitre 2.1.1.2).

2.1.1.1 Méthode de calcul de la quantité de solution introduite

Dans ces expériences, la température du four est contrôlée, ce qui n'est pas le cas de la pression à l'intérieur du réacteur. En effet, la pression sera estimée à travers la simulation du comportement de l'eau dans les conditions de l'expérience. Comme tout système batch, la montée en température pour un volume de solution fixé dans un réacteur de volume donné implique une augmentation de pression. De ce fait, le remplissage du mini-autoclave est une étape importante pour mener à bien ces expériences. C'est donc à partir de la masse volumique de la solution et des conditions de température et pression recherchées que le volume initial de solution est déterminé. La masse volumique des solutions de biomasse (ρ_{solution}) doit être étalonnée au préalable, celle-ci étant légèrement différente de celle de l'eau pure (ρ_{eau}). Le rapport f (Équation 2-1) entre les deux masses volumiques à température (T_{amb}) et pression (P_{atm}) normales est supposé constant quelles que soient les conditions opératoires.

$$f = \frac{\rho_{\text{solution}}(T_{\text{amb}}, P_{\text{atm}})}{\rho_{\text{eau}}(T_{\text{amb}}, P_{\text{atm}})} \quad \text{Équation 2-1}$$

Grâce au logiciel "Water & Steam" fourni par Springer, à partir des conditions de température et de pression choisies pour l'expérience, la masse volumique de l'eau pure est obtenue. En utilisant le rapport de l'Équation 2-1, la masse volumique de la solution dans ces mêmes conditions est alors estimée. A partir du volume interne du mini-autoclave ($V_{\text{autoclave}}^{\text{in}}$) de 5 mL et de la masse volumique, la masse totale du milieu réactif (m_{solution}) est obtenue selon l'Équation 2-2. Le volume initial de solution (V_{solution}) est alors estimé selon l'Équation 2-3.

$$m_{\text{solution}} = \rho_{\text{solution}}(T, P) \times V_{\text{autoclave}}^{\text{in}} \quad \text{Équation 2-2}$$

$$V_{\text{solution}} = \frac{m_{\text{solution}}}{\rho_{\text{solution}}(T_{\text{amb}}, P_{\text{atm}})} \quad \text{Équation 2-3}$$

2.1.1.2 Système de prélèvement

Pour analyser les produits gazeux, un système de prélèvement est conçu (Figure 2-4). Le principe général est de mesurer la surpression lors de l'ouverture de l'autoclave et connaissant le volume dans lequel le gaz s'est répandu, la quantité totale de moles de gaz peut être connue. Le volume du circuit (V_{mini}^0), défini entre la vanne A à la vanne C et en excluant le volume occupé par le mini-autoclave, dépend du manomètre. Le volume total est de 16,71 mL dans le cas de l'utilisation du manomètre de 40 MPa

(Baumer EN 837-1, utilisé uniquement pour les expériences portant sur SCWG de solutions de glycérol pur) et de 29,32 mL dans le cas de l'utilisation du manomètre de 2,5 MPa (WIKA EN 837-1). Ces volumes ont été étalonnés par une pompe à piston (ISCO, SERIES D, Pump controller) en injectant de l'eau qui remplit l'espace entre les vannes A et C à une pression constante.

Pour le prélèvement du gaz, l'autoclave à température ambiante est placé dans le système de serrage qui sera ensuite balayé par N₂ à pression atmosphérique ($P^{N_2}_{système} \approx P_{atm}$) et ensuite ouvert. Le dispositif étant isolé par des vannes, le gaz s'échappe par le trou (voir la Figure 2-1 à droite) perforé dans le «chapeau» de l'autoclave. Il génère une surpression P_s, mesurée à l'aide du manomètre. Le gaz libéré dans le système de prélèvement est balayé par un courant de N₂ et recueilli dans un sac de prélèvement et analysé.

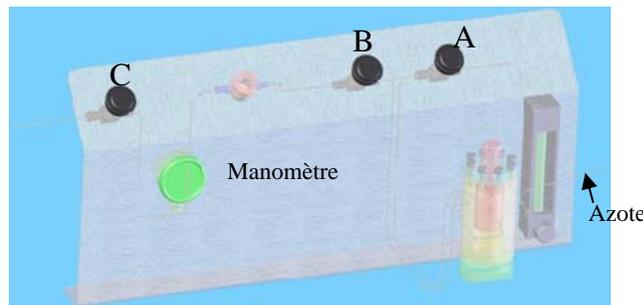


Figure 2-4 : Schéma du système de prélèvement.

Le manomètre installé en amont de la vanne C mesure la surpression absolue du système (P_s) après l'ouverture de l'autoclave. Le nombre de mole de gaz produit est calculé en utilisant cette surpression et le volume du système (voir Équation 2-4 à Équation 2-8). Le volume du liquide (V^{liq}_{autoclave}) est supposé constant avant et après la réaction étant donné que l'eau est en grand excès par rapport à la biomasse.

$$n = n_{total}^{gaz} - n_{système}^{N_2} - n_{autoclave}^{N_2} \quad \text{Équation 2-4}$$

Avec :

$$n_{total}^{gaz} = \frac{(V_{mini}^0 + V_{autoclave}^{vide}) \times (P_{atm} + P_s)}{R \times T} \quad \text{Équation 2-5}$$

$$n_{système}^{N_2} = \frac{V_{mini}^0 \times P_{système}^{N_2}}{R \times T} \quad \text{Équation 2-6}$$

$$n_{\text{ystème}}^{N_2} = \frac{V_{\text{autoclave}}^{\text{vide}} \times X_{\text{air}}^{N_2} \times P_{\text{atm}}}{R \times T} \quad \text{Équation 2-7}$$

$$V_{\text{autoclave}}^{\text{vide}} = V_{\text{autoclave}}^{\text{in}} - V_{\text{autoclave}}^{\text{liq}} \quad \text{Équation 2-8}$$

Où $V_{\text{autoclave}}^{\text{vide}}$ est le volume vide à l'intérieur de l'autoclave

Lors de l'ouverture, de la vapeur d'eau pourrait être retrouvée dans la phase gazeuse mais sa quantité n'est pas mesurable précisément en regard des faibles volumes utilisés.

2.1.2 Le grand réacteur

Le réacteur de 500 mL est utilisé essentiellement pour les études « paramétriques » : sélection du catalyseur, influence de la vitesse d'agitation, vitesse de chauffe... grâce à ses facilités instrumentales. Il apporte un changement d'échelle important par rapport aux mini-autoclaves (x100).

Le réacteur est constitué d'un corps en inox et d'une chemise en Inconel 718 dans laquelle un bécher en inox (316Ti) est adapté pour certaines expérimentations. Le suivi de la température et de la pression est réalisé par des capteurs situés dans le milieu réactionnel. Les expérimentations démarrent après un inertage à l'azote et le réacteur est mis en légère surpression d'azote pour atteindre des vitesses élevées de montée en température.

Le réacteur, de diamètre interne de 6,5 cm et de volume 500 mL, est équipé d'un agitateur à pâles (Figure 2-5). L'épaisseur du corps en inox (1 mm) permet d'assurer la tenue en pression lors des expérimentations. La chemise en inconel de 6 mm d'épaisseur permet de résister à la corrosion sous les conditions d'eau supercritique et sa faible épaisseur améliore le transfert thermique (la conductivité thermique de 316Ti à 500°C vaut 21,4 W m⁻¹ K⁻¹ et de l'Inconel 718 à 538°C vaut 19,4 W m⁻¹ K⁻¹). Les conditions opératoires peuvent atteindre au maximum 500°C et 30 MPa. Le chauffage est assuré par le collier chauffant disposé sur le corps de l'autoclave ainsi que des cannes chauffantes sur le couvercle. Le refroidissement est réalisé par injection d'air froid dans le corps de l'autoclave. La vitesse de montée en température peut atteindre 20°C par minute. Cette installation est contrôlée par un coffret de commande qui permet de réguler et de relever la vitesse d'agitation, la température et la pression au cours de l'expérience. La puissance maximale délivrée par l'équipement est de

2000 W pour le collier chauffant sur le corps et de 200 W pour les 4 cannes chauffantes sur le couvercle de l'autoclave.

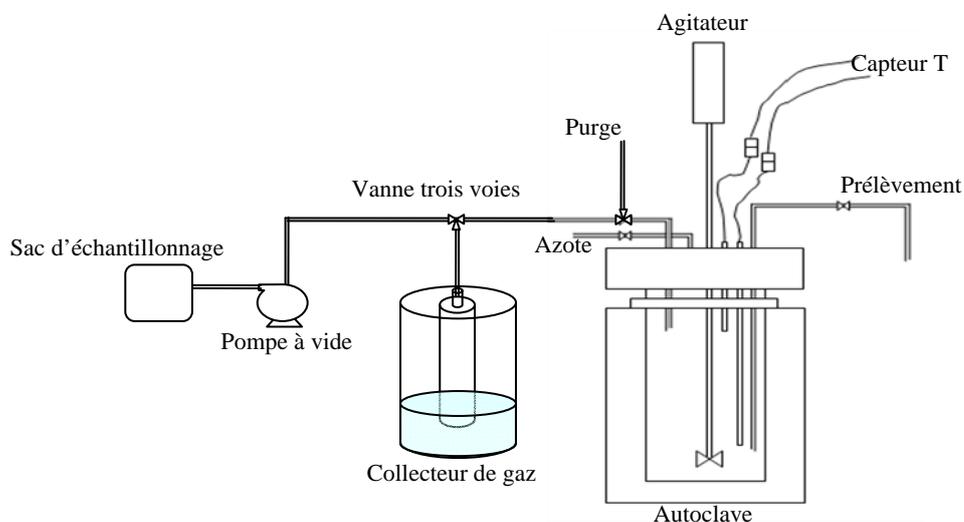


Figure 2-5 : Schéma du système de prélèvement.

Le volume réactionnel¹ (V_{grand}^0) étalonné par la pompe à piston (ISCO, SERIES D)² est de 553 mL (annexe 4). Deux thermocouples du type K³ (INOX, TKA 1×20 HMP, Étalonnage des sondes voir l'annexe 5) sont positionnés respectivement dans la partie supérieure et inférieure du réacteur. Un capteur de pression est installé sur le couvercle du réacteur (annexe 6). La pression opératoire finale souhaitée est fixée en ajustant la masse de la solution en fonction de la température de réaction désirée. Ce réacteur est également équipé d'une entrée d'admission d'azote, d'une purge et d'une sortie refroidie pour les prélèvements.

Lorsque le système est à température ambiante, la pression finale dans le réacteur est mesurée (P_S). Puis les produits gazeux sont ensuite récupérés à la sortie de ce système dans un sac d'échantillonnage. Plus précisément, un collecteur de gaz est lié à la sortie de la purge, permettant de mesurer le volume du gaz produit à la fin du refroidissement lorsque le système est à température ambiante. Le collecteur de gaz est une enceinte cylindrique remplie d'eau vers laquelle le gaz est injecté. Le gaz étant

¹ Le volume réactionnel est le volume de l'espace accessible par le gaz, la vapeur et l'eau supercritique. Il comprend le volume interne du réacteur, le volume mort de l'agitateur, le volume interne des tuyaux entre les vannes et le réacteur.

² La méthode d'étalonnage est détaillée annexe 4.

³ Les thermocouples sont étalonnés par rapport à un thermocouple type S de référence certifié par COFRAC. Dans la gamme de température 400-500°C, l'incertitude moyenne du thermocouple du haut est -0,32°C et celle du bas est -3,65°C.

plus léger et restant en surface de l'eau, le volume occupé dans le cylindre est directement déterminé à partir de la connaissance de la surface de la base du cylindre et de la hauteur du gaz. Une fois le gaz stocké dans le collecteur, il est pompé pour alimenter le sac d'échantillonnage.

Pour calculer la quantité de matière produite par les réactions de gazéification, le volume d'azote introduit initialement doit être retranché du volume total de gaz obtenu. Après le balayage à l'azote et la mise en pression à température ambiante, la pression initiale P_{ini} est relevée. Le nombre de moles de gaz produit en excluant l'azote est calculé en utilisant la surpression finale à température ambiante P_s et le volume du système (voir Équation 2-9). Le volume de liquide est supposé constant avant et après la réaction car l'eau est en grand excès par rapport à la biomasse.

$$n = \frac{(V_{grand}^0 - V_{autoclave}^{liq}) \times P_s - (V_{grand}^0 - V_{autoclave}^{liq}) \times P_{ini}}{R \times T} \quad \text{Équation 2-9}$$

Pour les expériences réalisées avec un prélèvement au cours de la montée en température (étude de la variation de la concentration du glucose au Chapitre 3 et de celle du glycérol au Chapitre 4), le volume initial de solution a été sur estimé de manière à atteindre le couple de température et pression choisi. Lors des prélèvements, le volume de liquide prélevé est resté constant. Cependant, cette méthode ne garantit pas une exactitude du volume prélevé (notamment lorsque la température est élevée) mais elle permet d'obtenir une tendance concernant la variation de la concentration.

2.1.3 Réacteur continu

Le pilote développé par l'I.C.M.C.B. CNRS Bordeaux a été mis à disposition dans les laboratoires de l'institut pour étudier la gazéification dans un système à fonctionnement continu en état stationnaire et la comparer avec celle réalisée dans le procédé batch. Le schéma du procédé est illustré sur la Figure 2-6. Cette installation fonctionne en continu avec un débit maximal de 600 g h^{-1} , la pression et la température peuvent atteindre 30 MPa et 500°C . Le volume de l'autoclave est de 100 mL [1].

Ce pilote est constitué de 5 parties décrites ci-dessous.

- *Alimentation de la solution* : le système d'alimentation est constitué d'un récipient, d'une balance, d'une pompe et d'un moniteur de contrôle. La solution est alimentée vers le réacteur continu par l'intermédiaire d'une pompe

haute pression à membrane pilotée par le logiciel Labview. Le débit massique est suivi par la variation de masse de la solution.

- *Préchauffage du flux d'alimentation* : un préchauffeur installé en amont du réacteur permet d'augmenter la température du flux d'alimentation jusqu'à la valeur désirée. Ce préchauffeur, régulé en température, est constitué de 6 m de tube en inconel 625 de diamètre interne 1,6 mm et 3,2 mm de diamètre externe. Le temps de séjour est de 1,2 min (à 450°C, 25 MPa) pour un débit d'alimentation de 600 g h⁻¹.

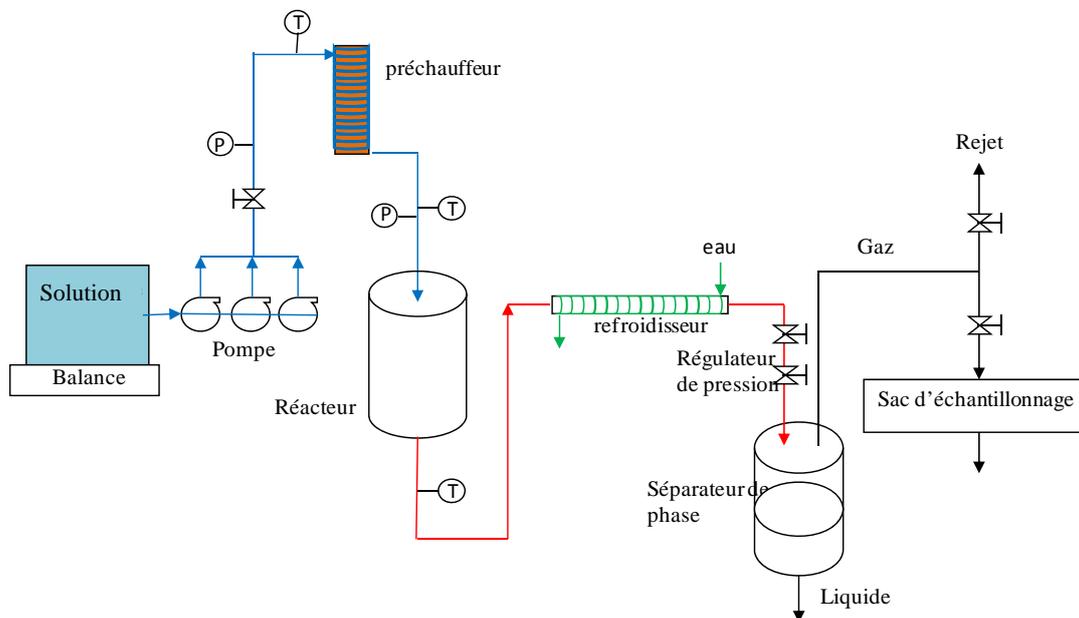


Figure 2-6 : Le schéma du procédé continu de l'I.C.M.C.B..

- *Réacteur de gazéification hydrothermale* : le réacteur parfaitement mélangé en Inconel 625 possède un diamètre interne de 3 cm et le volume total représente 100 mL. La température et la pression maximales de ce dispositif peuvent atteindre 500°C et 30 MPa. La surface du réacteur est chauffée par un bouclier thermique composé d'enroulements chauffants et est calorifugée. Deux thermocouples permettent de suivre la température, l'un se trouve à l'intérieur du réacteur (en partie supérieure) et l'autre dans les enroulements chauffants. Le temps de séjour vaut environ 1,1 minutes pour un débit de 600 g h⁻¹ à 450°C et 25 MPa.
- *Refroidissement de l'effluent* : un refroidisseur tubulaire, à tubes co-axiaux et à contre courant est installé à la sortie du réacteur. Il permet d'abaisser la température de l'effluent (proche de la température ambiante). L'effluent

traverse le tube intérieur (en titane) et l'eau de refroidissement (entrée à 20°C et 0,35 MPa) circule à contre courant dans le tube extérieur (en cuivre).

- *Détente et séparation des phases* : un détendeur manuel TESCOM est installé en aval du refroidisseur, il permet de détendre rapidement le flux sortant de la pression opératoire à la pression atmosphérique. Ce mélange liquide vapeur est ensuite séparé et la phase liquide est récupérée manuellement dans un flacon en verre afin d'être analysée. La phase gazeuse est récupérée, pour analyse, dans une poche d'échantillonnage de 1 L. La durée de remplissage est mesurée par un chronomètre afin de calculer le débit du flux gazeux aux conditions normales de température et pression.
- *Le fonctionnement du pilote est contrôlé* par ordinateur à l'aide du logiciel « Labview ». Il assure aussi, l'enregistrement des paramètres opératoires : le débit d'alimentation, la pression dans l'installation et la température dans le préchauffeur et le réacteur.

2.2 Indicateurs de la performance de la gazéification

Les données expérimentales sont analysées, comparées et exploitées en termes de :

- conversion du carbone en gaz et en liquide ;
- taux de conversion du carbone en gaz i (X_i , avec i : CO_2 , CH_4 , C_2H_6 ...) ;
- taux de conversion de l'hydrogène en H_2 ;
- pouvoir calorifique inférieur (PCI)⁴ et efficacité de l'énergie transformée ;
- rendement du gaz i .

Chacun de ces termes est explicité et les équations détaillées dans les paragraphes suivants. Ces indicateurs font références aux données expérimentales disponibles.

2.2.1 Conversion du carbone ou distribution du carbone

Initialement, le carbone introduit dans le réacteur est de nature organique. Le carbone peut être converti en gaz, en produits liquides ou en solide. Le carbone organique initial va donc être distribué entre ces trois phases.

⁴ PCI est une propriété des combustibles. Il s'agit de la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible, la vapeur d'eau étant supposée non condensée et la chaleur non récupérée.

La conversion du carbone en gaz (X_C) est alors calculée en ramenant la masse totale de carbone contenu dans les produits gazeux (de nature organique ou minérale) à la masse totale de carbone organique issu de la matière première (Équation 2-10).

Le taux de conversion du carbone en gaz (X_C) s'écrit :

$$X_C = \frac{\sum \text{masse de C dans produit gazeux } i}{\text{masse de C dans la biomasse}} \times 100\% \quad \text{Équation 2-10}$$

Le taux de conversion du carbone organique vers la phase liquide est séparée en deux notions. En effet, de la même manière que le carbone organique peut être converti en méthane (carbone organique) ou en CO_2 (carbone inorganique) les molécules organiques peuvent être transformées en autres molécules organiques ou en CO_2 dissous sous la forme de carbonates. Tout d'abord le taux de conversion du carbone en carbone organique liquide ($X_{\text{COT résiduel}}$) est déterminée en représentant la part de carbone organique en fonction de la quantité initiale selon l'Équation 2-11 :

$$X_{\text{COT résiduel}} = \frac{\text{masse de COT dans le liquide}}{\text{masse de C dans la biomasse}} \times 100\% \quad \text{Équation 2-11}$$

Initialement, les solutions de biomasse modèle ne contiennent pas de carbone inorganique excepté si un ajout de catalyseur tel que K_2CO_3 a été réalisé. Ceci indique alors que la mesure du carbone inorganique en solution contient la quantité fournie initialement par le catalyseur. Le taux de conversion du carbone organique en carbone inorganique dans la phase liquide (X_{CI}) est alors déterminée en retirant la part de carbone inorganique issue du catalyseur selon l'Équation 2-12 :

$$X_{\text{CI}} = \frac{\text{masse de } (CI_{\text{après la réaction}} - CI_{\text{avant la réaction}}) \text{ dans le liquide}}{\text{masse de C dans la biomasse}} \times 100\% \quad \text{Équation 2-12}$$

La part du carbone converti en solide ou en huile/goudron n'a pas pu être quantifiée expérimentalement. La part du carbone converti en gaz et en liquide permettra de déduire la part de carbone transformée vers les phases solides ou huile/goudron par différence avec la matière entrante. Ces trois paramètres seront généralement associés sous le terme de distribution du carbone.

2.2.2 Taux de conversion du carbone en gaz i

Le taux de conversion du carbone en gaz i (X_i) représente le taux de conversion du carbone organique en un gaz identifié contenant au moins un atome de carbone. Les outils d'analyse de la phase gaz permettent d'accéder aux taux de conversion pour les

gaz suivants : CO₂, CH₄, C₂H₆... Le calcul du taux de conversion du carbone en dioxyde de carbone par exemple se calcule en divisant la masse de carbone correspondant au volume de CO₂ produit par la masse de carbone organique initialement contenue dans la solution organique.

$$X_i = \frac{\text{masse de C dans produit gazeux } i}{\text{masse de C dans la biomasse}} \times 100\% \quad \text{Équation 2-13}$$

2.2.3 Taux de conversion de l'hydrogène

Le taux de conversion de l'hydrogène (contenu dans la matière première organique) en dihydrogène (X_{H_2}) est aussi exprimé en pourcentage. Il est calculé de la même manière que le taux de conversion du carbone, cependant son utilisation doit se faire avec plus de précautions. En effet, alors que le carbone ne provient que de la matière organique entrante, l'hydrogène peut provenir quant à lui de l'eau qui est le solvant donc en grande quantité. Or le bilan de l'eau, en grand excès dans le système, ne peut pas être fait. Le taux de conversion peut malgré tout être exprimé en comparant la masse d'hydrogène contenue dans H₂ à la masse d'hydrogène contenue dans la molécule organique initiale :

$$X_{H_2} = \frac{\text{la masse de H dans H}_2}{\text{la masse de H dans la biomasse}} \times 100\% \quad \text{Équation 2-14}$$

2.2.4 Pouvoir calorifique et énergie

Le pouvoir calorifique inférieur (PCI)⁵ et l'efficacité d'énergie transformée (η_{PCI}) permettent de comparer et de justifier le potentiel de valorisation de la matière première. Dans cette thèse, le pouvoir calorifique inférieur est la somme des PCI des gaz générés ramenée à la quantité (masse ou nombre de mole) de matière première ajoutée. Son unité est le kcal mol⁻¹ ou le kcal kg⁻¹ selon la nature de la matière première.

$$PCI = \frac{\sum PCI_i \times \text{nombre de mole de gaz } i}{\text{nombre de mole ou masse biomasse}} \quad \text{Équation 2-15}$$

L'efficacité énergétique transformée est le rapport entre la somme des PCI des gaz générés et le PCI de la matière première.

$$\eta_{PCI} = \frac{\sum PCI_i \times \text{nombre de mole de gaz } i}{PCI_{\text{biomasse}} \times \text{nombre de mole ou masse de biomasse}} \quad \text{Équation 2-16}$$

⁵ Le PCI est une propriété des combustibles. Il s'agit de la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible, la vapeur d'eau étant supposée non condensée et la chaleur non récupérée.

2.2.5 Rendement en gaz i

Le rendement en gaz i correspond au rapport entre le nombre de mole de gaz généré et le nombre de mole (ou la masse) de matière première.

$$Y_i = \frac{\text{nombre de mole de gaz } i}{\text{nombre de mole ou masse de biomasse}} \quad \text{Équation 2-17}$$

Ce paramètre permet de comparer la capacité de la biomasse considérée à produire un gaz spécifiquement en fonction des conditions opératoires sélectionnées.

2.3 Les méthodes d'analyses

Huit méthodes d'analyses sont utilisées pour caractériser les phases obtenues : la chromatographie gazeuse (CPG), la chromatographie liquide haute performance (HPLC), le COT mètre (COT), le diffractomètre à rayons X (DRX), l'analyseur élémentaire, l'ICP (inductively couple plasma-optical emission spectrometer, ICP-OES), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la résonance magnétique nucléaire (RMN).

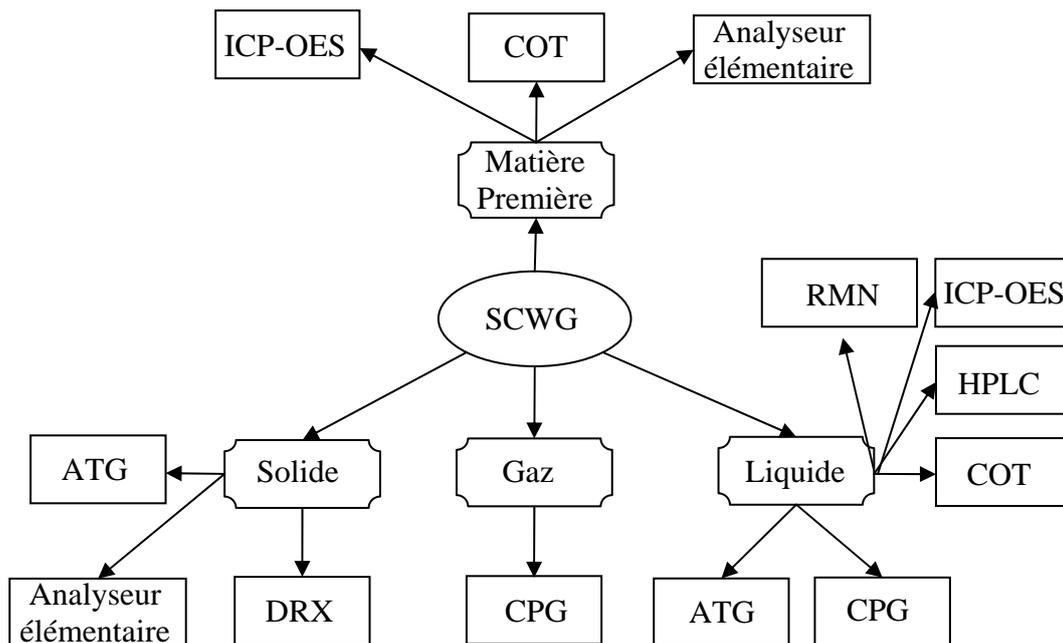


Figure 2-7 : Schéma des protocoles d'analyse.

Le schéma bloc (Figure 2-7) montre les différentes étapes du protocole d'analyse. L'ICP-OES permet de déterminer les métaux (par exemple Fe, K...); l'analyseur élémentaire mesure la quantité de C, H, N, S, O; le COT mètre mesure le carbone organique total; la CPG détermine la composition de la phase gazeuse et liquide. L'HPLC mesure la concentration de certaines substances dans la phase liquide; la

DRX identifie la composition de la phase solide ; l'ATG permet de mesurer la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température. La RMN est utilisée uniquement dans le cas de la quantification du glycérol.

Une description plus détaillée de chaque méthode est présentée dans les paragraphes suivants.

2.3.1 Le Carbone Organique Total (COT)

Le carbone organique total d'une solution est un paramètre global de la composition, obtenu en soustrayant la part de carbone inorganique à la mesure de carbone total (Figure 2-8).

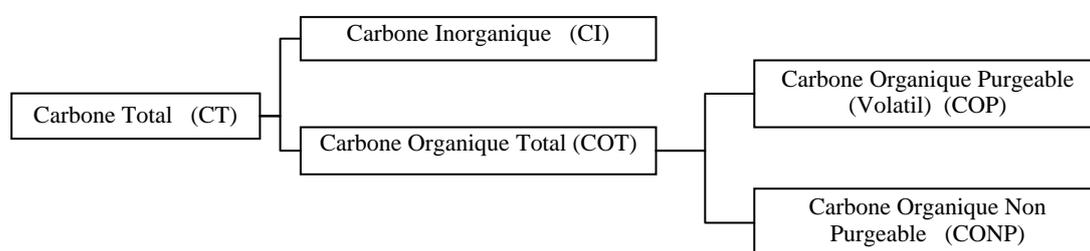


Figure 2-8 : Composition du carbone total.

Le COT-mètre Shimadzu COT-5050 est utilisé pour mesurer ces deux paramètres (CI, CT) et en déduire le carbone organique total (COT) dans la phase liquide. Pour un composé organique ($C_xH_yO_z$), le COT de la solution est obtenu selon le calcul présenté à l'Équation 2-18.

$$COT = x \times M_c \times [C_xH_yO_z] \quad \text{Équation 2-18}$$

où: M_c , masse atomique du carbone en $g \text{ mol}^{-1}$; $[C_xH_yO_z]$, la concentration en mol L^{-1} , et le COT en g de carbone par L de solution.

Le principe de l'appareillage est de convertir complètement les atomes de carbone présents dans la substance organique en CO_2 , afin de doser ce gaz. Pour mesurer le Carbone Total, l'échantillon est injecté dans le four chauffé à 720°C par une seringue (le volume d'injection et la concentration de solution peuvent être ajustés pour respecter la gamme de mesure). L'échantillon est instantanément évaporé et le C oxydé en CO_2 sous un flux d'air pur (250 mL min^{-1}) en présence d'un catalyseur en Pt. Puis, la quantité de CO_2 est mesurée par spectroscopie IR à la sortie du four.

La mesure de carbone inorganique est effectuée lors d'une nouvelle injection dans un bain d'acide phosphorique à 30% où a lieu la réaction de neutralisation (Équation 2-19) :



La solution est soumise à un bullage à l'air synthétique (qualité 5). Le carbone inorganique dissous dans la solution (CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3) est libéré sous forme de CO_2 qui est dosé par spectroscopie IR. La différence entre CT et CI donne la valeur du COT.

La méthode est présentée dans le Tableau 2-2 :

	[TC]	[IC]
Unit	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
No. of Inj	3/4	2/3
No of Washes	2	2
SD Max	0,1	0,1
CV Max	2,0%	2,0%
Acid Add	0,0%	0,0%
Sparge Time	0 sec	0 sec
Auto Dil	1	1
Inj Vol	50 uL	100 uL
Multiple Inj	No	No
At. Correct. InjVol/DiFkt.	Yes	Yes
Use blank Area	No	No
UV Oxid Vol	0,0 mL	0,0 mL
Min. integration time	0 sec	0 sec
Max. integration time	290 sec	210 sec
Cal. Curve1	TC-1000 ppm-new.cal	IC-100 ppm-new.cal
Cal. Curve2	None	None
Cal. Curve3	None	None

Tableau 2-2 : Méthode d'analyse du COT.

Les valeurs de carbone organique total contenu dans la phase liquide en début et en fin d'expérience permettent d'évaluer le taux de conversion du carbone organique de la phase liquide vers la phase gazeuse, donc l'efficacité de la gazéification.

Le bilan carbone pourrait être établi par la détermination de la quantité de carbone en phase gaz (procédure analytique décrite plus loin) et en phase solide/huileuse

(goudron). Malheureusement le prélèvement reproductible et fiable de la phase solide et des goudrons n'a pas pu être fait dans les expérimentations en mini-autoclaves.

2.3.2 Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Les compositions de la phase gazeuse et de la phase liquide sont déterminées à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse. La technique de chromatographie permet de séparer, identifier et quantifier des constituants d'un mélange. Le principe repose sur l'équilibre de concentrations des composés présents entre deux phases en contact : la phase stationnaire (emprisonnée dans la colonne) et la phase mobile qui se déplace. La séparation est basée sur l'entraînement différentiel des constituants présents dans la colonne. Ces derniers la parcourent avec des temps proportionnels à leurs propriétés intrinsèques (taille, structure...) et à leur affinité avec la phase stationnaire (polarité ...). A leur arrivée en bout de colonne, le détecteur mesure en continu la quantité de chacun des constituants du mélange.

2.3.2.1 Analyse du gaz

Pour les expériences effectuées au centre RAPSODEE, les échantillons sont analysés par un Micro GC-Agilent 3000 ; pour celles à l'I.C.M.C.B, les produits gazeux sont analysés par un Micro GC-CP 4900 et un GC Star 3600 CX.

- *Micro GC-CP 4900* : l'appareil est pourvu de deux colonnes permettant la séparation de gaz différents collectés dans un sac d'échantillonnage (Pré-colonne : Ploraplot Q module 1m, Colonne : Molsieve SA plot). Chaque colonne est reliée à un TCD. L'argon est utilisé comme gaz vecteur. Les caractéristiques des colonnes et les paramètres qui sont utilisés sont regroupés dans le Tableau 2-3 [2] :

Colonne	Pré-colonne	Tamis moléculaire	Injecteur
Gaz vecteur	Ar	Ar	Aucun
T de repos (°C)	70	70	65
T d'analyse (°C)	70	70	65
T de conditionnement (°C)	180	180	110
P de repos (MPa)	0,152	0,152	Aucun
P d'analyse (MPa)	0,152	0,152	Aucun
P de conditionnement (MPa)	0,152	0,152	Aucun
Gaz détectés	aucun	H ₂ , O ₂ , N ₂ , CH ₄ et CO	Aucun

Tableau 2-3 : Caractéristiques des colonnes et paramètres utilisés.

- *Micro GC- Agilent 3000* : L'appareil est équipé de 4 modules d'analyse. Chaque module est constitué d'un injecteur, d'une colonne, d'un système de contrôle des débits, et d'un détecteur à thermo conductivité (TCD). Il est capable d'effectuer des analyses en quelques secondes.

Les gaz «classiquement» détectés sont :

- module A (voie 1) : H₂, CH₄ et CO ;
- module B (voie 2) : CO₂, C₂H₂, C₂H₄ et C₂H₆ ;
- module C (voie 3) : C₃H₈ ;
- module D (voie 4) : C₆H₆ peut être quantifié.

La configuration et la méthode d'analyse par le micro GC Agilent 3000 sont présentées dans le Tableau 2-4 :

Configuration du CPG 3000				
Configuration du CPG 3000	module A	module B	module C	module D
Type d'injecteur	Rétrobalayage	Rétrobalayage	Rétrobalayage	Volume fixe
Gaz vecteur	Argon	Hélium	Hélium	Hélium
Type de colonne	Tamis moléculaire	Plot U	Alumine	OV-1
Type de détecteur	TCD	TCD	TCD	TCD
Type d'injecteur	Chauffé	Chauffé	Chauffé	Chauffé
Consignes du CPG 3000				
	module A	module B	module C	module D
T de l'entrée échantillon (°C)	110	110	110	110
T d'injecteur (°C)	100	70	70	70
T de la colonne (°C)	110	70	70	70
Temps d'échantillonnage (s)	10	10	10	10
Temps d'injection (ms)	20	15	20	20
Durée d'analyse (s)	150	150	150	150
Temps post analyse (s)	0	0	0	0
Temps de stabilisation de la P (s)	10	10	10	10
P de la colonne (MPa)	0,275	0,172	0,172	0,2
P post analyse (MPa)	0,275	0,172	0,172	0,2
Filament du détecteur	Activé(e)	Activé(e)	Activé(e)	Activé(e)
Sensibilité du détecteur	Haut	Haut	Haut	Haut
Fréquence d'acq. du détecteur (Hz)	50	50	50	50
Décalage de ligne de base (mV)	0	0	0	0
Temps de rétro balayage (s)	8,0	7,0	4,0	n/a

Tableau 2-4 : Configuration et méthode d'analyse de GC- Agilent 3000.

- *GC Star 3600 CX* : l'appareil permet d'analyser l'ensemble des gaz sauf l'hydrogène [2]. Il est muni de deux détecteurs : un TCD (pour les gaz permanents) et un détecteur à ionisation de flamme FID (pour les hydrocarbures légers), mais seul le détecteur FID est utilisé dans cette étude. L'ordinateur de contrôle présente donc deux voies de lecture de spectres rendant compte des signaux des deux détecteurs. Deux colonnes sont reliées en série au détecteur FID : une colonne (« carbowax ») pour séparer les composés polaires, et une colonne «DB1» sert à séparer les hydrocarbures. L'appareil est connecté à trois lignes gazeuses nécessaires à son bon fonctionnement :
 - une ligne d'hélium : c'est le gaz vecteur faisant office de phase mobile ;
 - une ligne d'hydrogène permettant d'alimenter la flamme du détecteur FID ;
 - une ligne d'air comprimé alimentant aussi la flamme du détecteur FID.

2.3.2.2 Analyse du liquide

Les échantillons liquides issus de la dégradation de glycérol sont analysés par un GC Agilent 6890N couplé à un détecteur FID. Une colonne HP-INNOWAX (30 m, 0,32 mm, 0,50 μm) est utilisée afin de séparer les composés polaires. Les paramètres opératoires sont listés dans le Tableau 2-5:

Injecteur			
Mode	Split (1/10)		
Vecteur	N ₂		
Température	250°C		
Pression	19,0 psi		
Colonne			
Mode	Débit constant		
Débit	24,5 mL min ⁻¹		
Four			
°C min ⁻¹	Next°C	Hold min.	Run time
	50	1	
15	185	11	
			21
FID DETECTEUR			
Température	250		
Débit (H ₂)	40 mL min ⁻¹		
Débit (air)	450 mL min ⁻¹		

Tableau 2-5 : Paramètres pour l'analyse de l'échantillon liquide (Agilent 6890N).

Les substances sont dosées par la méthode de l'étalonnage interne. La Figure 2-9 et la Figure 2-10 présentent les chromatogrammes avec la méthode de l'étalonnage interne en utilisant le Dyméthylformamide et le butanol.

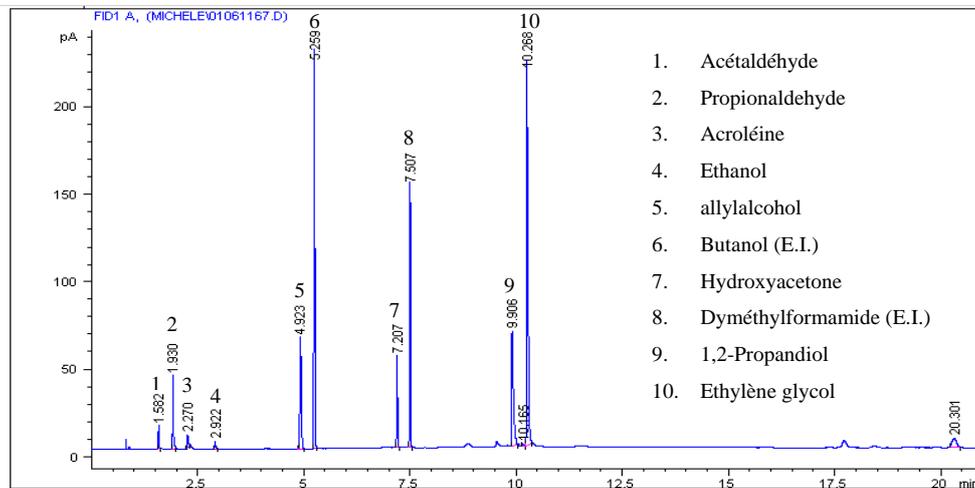


Figure 2-9 : Chromatogramme d'étalonnage externe 1 (E.I. : étalon interne).

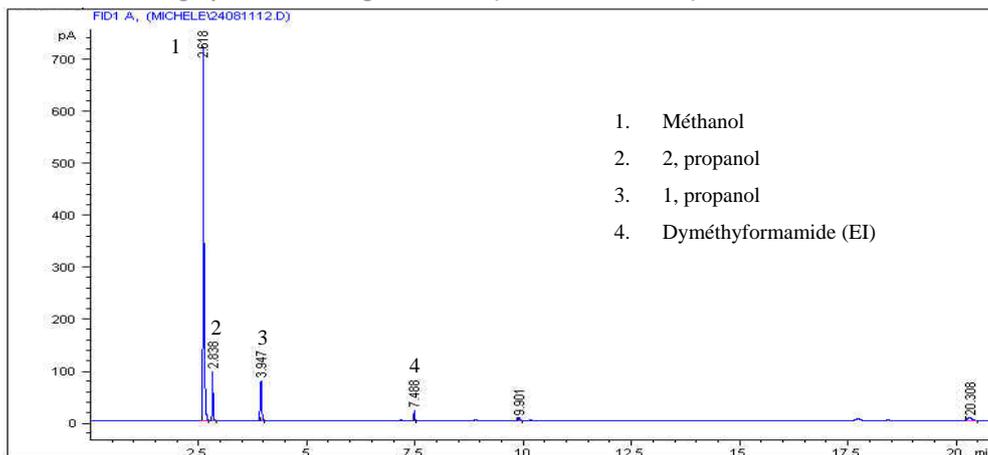


Figure 2-10 : Chromatogramme d'étalonnage externe 2 (EI : étalon interne).

2.3.3 Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)

La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC), est une technique de séparation analytique qui s'effectue en fonction de l'équilibre des interactions de polarité entre la phase mobile (éluant), la phase stationnaire (la colonne) et la molécule. La quantification s'effectue par le détecteur (spectroscopie d'absorption, ampérométrie...) après la sortie de la colonne.

Les échantillons liquides issus de la SCWG du glucose sont analysés par une HPLC DIONEX ICS-3000 couplée à un détecteur Ampérométrique. Une colonne Carpac

PA 1 (30 m, 0,32 mm, 0,50 μm) est utilisée afin de séparer les composés. Les paramètres sont énoncés dans le Tableau 2-6 :

INJECTEUR	
Température	35°C
Boucle d'injection	10 μL
COLONNE	
Mode	Débit constant
Eluant	200mmol NaOH
Pre-colonne	carbopac PA 1
Colonne	carbopac PA 1

Tableau 2-6 : Paramètres pour l'analyse des échantillons liquides lors de la gazéification du glucose (DIONEX ICS-3000).

2.3.4 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La RMN- ^1H (Bruker Avance 500 MHz, logiciel TopSpin, méthode impulsionnelle, INSA Toulouse) a été réalisée pour déterminer la concentration en glycérol. Le principe de cette technique repose sur l'application d'un champ magnétique intense et uniforme qui oriente le moment magnétique de spin du proton (un vecteur). L'énergie du noyau dans ce champ est égale à la projection du vecteur du moment magnétique de spin sur l'axe du vecteur du champ magnétique. Si les sens des vecteurs sont identiques, le niveau d'énergie correspondra à l'état de spin $+1/2$ et si les sens sont opposés, le spin sera $-1/2$. Cependant, la sonde mesure l'aimantation macroscopique induite par la quantité de noyaux dont le vecteur est orienté dans le sens ou pas du champ. Le nombre d'impulsions et le temps de relaxation sont des paramètres essentiels pour séparer les réponses des noyaux. L'environnement électronique du noyau influence la valeur du champ magnétique réellement reçue par le proton car tous les électrons jouent un rôle d'écran. La réponse à cette excitation lors de la relaxation induit un signal qui, traité par transformée de Fourier, est reporté en intensité et déplacement chimique. Un proton a une abondance naturelle de plus de 99,9% ce qui présente une différence de population statistiquement élevée pour chaque type de noyau et de spin. Ceci influence alors l'intensité de la réponse qui peut être exploitée du point de vue de la quantification. Le déplacement chimique est fonction de la constante d'écran électronique induite par les électrons environnants et de la configuration chimique de la molécule. En ce sens, la RMN permet d'accéder à des informations structurales des molécules.

Avec cette technique, il est donc possible d'identifier précisément la molécule de glycérol et de la quantifier. Cependant, les seuils de détection sont relativement élevés de l'ordre de 10 mmol L^{-1} et la précision de la mesure est de l'ordre de 1%. La quantification a été réalisée en atténuant le signal des protons de l'eau par ajout d'eau deutérée et en utilisant un étalon interne (acide triméthylsilyl propanoïque, TSP_{d4}). Les analyses ont donc été réalisées sur des solutions contenant $500 \mu\text{L}$ de solution étalon (contenant du TSP_{d4} à $2,43 \text{ mg L}^{-1}$ dans l'eau deutérée) et $100 \mu\text{L}$ d'échantillon (solution aqueuse de glycérol contenant plus ou moins d'intermédiaires). La Figure 2-11 présente un spectre obtenu avec une solution de glycérol en présence de catalyseur. Chaque proton de la molécule n'étant pas isolé, un couplage de spin entre les protons apparaît ce qui conduit à des multiplets. Des règles de couplage indiquent si les pics sont des doublets, triplets... L'étalon interne n'est pas représenté sur cette figure, son déplacement chimique se situe à 0 ppm. Les pics obtenus correspondent aux différentes interactions entre les noyaux. Sans entrer dans l'analyse complète et détaillée du spectre, les quatre doublets obtenus entre des valeurs de déplacement de chimique de 3,52 et 3,59 ppm correspondent aux protons du CH₂. Le multiplet de déplacement chimique centré à 3,78 ppm correspond au proton du fragment CH central. Les hydrogènes portés par les fonctions alcool ne sont pas représentés et ont un déplacement chimique de 4,8 ppm. L'intégration des pics est réalisée pour chaque zone, alors les multiplets du fragment CH représentent un atome d'hydrogène pendant que les doublets plus intenses représentent chacun 2 atomes d'hydrogène.

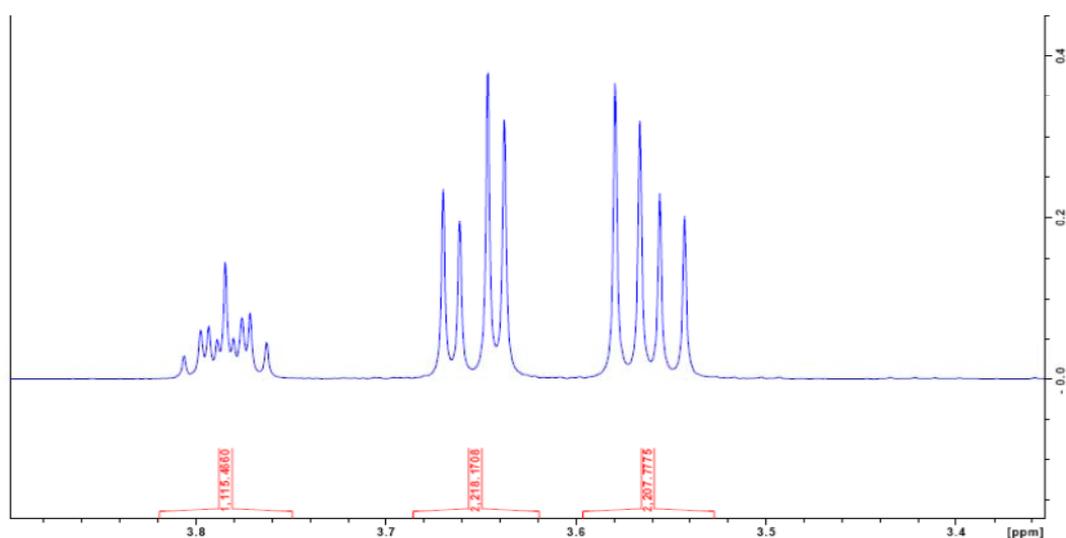


Figure 2-11 : Spectre RMN-¹H d'une solution de glycérol à 5% en masse en présence de catalyseur et après ajout de l'étalon interne dilué dans de l'eau deutérée.

2.3.5 Analyseur élémentaire

Un analyseur élémentaire (Thermo NA 2100) est utilisé pour déterminer la composition élémentaire de la phase solide. Il est capable de déterminer la fraction massique de C, N, H, S et O. L'analyseur est constitué d'un injecteur, des fours de combustion et de réduction, des adsorbants, des effluents, d'une colonne de séparation chromatographique et d'un catharomètre TCD.

Le principe de l'appareillage se base sur la combustion de la phase solide dans un tube à 1050°C sous un courant d'hélium et d'oxygène. Le produit de la combustion passe à travers un tube à réduction rempli de cuivre à 450°C. Ce passage permet la rétention de l'oxygène et la réduction des oxydes d'azote en azote. Les trois molécules ainsi obtenues sont séparées dans une colonne remplie de gel de silice. Le CO₂, H₂O et le N₂ sont entraînés par l'hélium à travers un catharomètre qui les quantifie séquentiellement (N₂, CO₂, H₂O). Un logiciel intégré assure le pilotage et le traitement des signaux détectés au pont TCD.

L'analyseur élémentaire fonctionne en plaçant l'échantillon dans une nacelle et en l'injectant simultanément avec de l'oxygène dans un tube de combustion. Après une combustion à 1800°C, les produits gazeux entrent dans un tube d'oxydation complémentaire pour transformer le CO en CO₂ sur des catalyseurs (WO₃). Ensuite, les gaz entrent dans le tube de réduction pour piéger les halogènes, l'oxygène en excès et réduire le NO₂ en N₂. Les gaz (N₂, CO₂, H₂O, SO₂) présents dans l'hélium sont séparés par une colonne de GC et détectés par un TCD. La méthode analytique est présentée dans le Tableau 2-7 :

Paramètre	CHNS	Oxygène
P "Carrier" (Kpa)	200	200
Débit He "Mesure" (mL min ⁻¹)	120-140	120-140
T du four oxydation en quartz (°C)	1020	
T du four oxydation en métal (°C)	900	
T du four de réduction (°C)	750	
T du four de pyrolyse (°C)		1070
Sample start (sec)	AS128 :14 AS200 :17	0
Sample stop (sec)	35	35
Volume boucles O ₂ (mL)	10	
P O ₂ (Kpa)	50	
Débit de purge des injecteurs AS200 (mL min ⁻¹)	40	40
Débit de purge des injecteurs AS128 (mL min ⁻¹)	50-70	50-70
Oxy Off (sec)	60	
Prise d'essai pour des produits organiques (mg)	1-3	1-5
Prise d'essai pour des sols peu carbonatés (mg)	5-30	

Tableau 2-7 : Méthode analytique de l'analyseur élémentaire.

2.3.6 ICP-OES (Inductively couple plasma-optical emission spectrometry)

La détermination de traces métalliques dans l'effluent est effectuée par un spectromètre ICP JOBIN YVON-ULTIMA 2°. Un spectromètre ICP est constitué d'un système d'introduction d'échantillons, d'une torche à plasma, d'un générateur à haute fréquence, d'un équipement optique de transfert, d'un spectromètre et d'une interface informatique. La solution est nébulisée et pulvérisée dans la flamme de plasma d'argon (à la température de 6000-8000°C) décomposant les composés de la solution en des atomes et des ions. La flamme de plasma amène les atomes et les ions dans un état excité, puis, au cours de la transition à l'état non excité, les éléments émettent de la lumière qui est ensuite résolue par un spectromètre. Les éléments sont détectés par un tube photomultiplicateur selon la longueur d'onde spécifique élémentaire de la lumière émise. La quantification de la concentration est réalisée en mesurant les intensités correspondantes [3].

2.3.7 Diffraction de rayons X (DRX)

Un diffractomètre de rayons X (PANalytical X'Pert MPD diffractometer) est utilisé pour identifier la composition des dépôts de cristaux sur les parois de réacteur. Chaque phase cristallisée présente un diffractogramme unique, car les positions des raies dépendent des dimensions de la maille élémentaire et les intensités des raies dépendent de l'arrangement des atomes dans le cristal selon la loi de Bragg. Par conséquent, chaque substance ou phase peut être identifiée en comparant son diffractogramme à des références répertoriées [4]. Si un solide est amorphe, ceci indique que les atomes qui le constituent ne sont pas organisés selon une maille cristalline et donc qu'il n'existe pas de paramètre de maille caractéristique. Les matériaux amorphes diffractent les rayons X selon toutes les directions et sans respecter de paramètre de maille. Il n'y a pas de direction privilégiée pour laquelle l'intensité est élevée et donc il n'y a pas de raies caractéristiques.

2.3.8 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG, Analyseur SETARAM TGA DSC111), est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température. Il est composé d'une enceinte étanche thermostatée permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de contrôler la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de contrôler

l'ensemble et d'enregistrer les données. Le Tableau 2-8 montre les cycles et les procédures d'analyse ATG pour la solution et le solide.

Les analyses de la solution de glycérol utilisent l'azote comme atmosphère avec une rampe de température allant de 30°C jusqu'à 320°C. La vitesse de montée en température est fixée à 1°C min⁻¹.

Les analyses du solide utilisent l'azote comme atmosphère avec une rampe de température de 30°C à 800°C à la 5°C min⁻¹.

Cycle et procédure :	
<p>Tare + isotherme de 120 s. à 30°C</p> <p>Tare + rampe de 30°C à 320°C à 1°C min⁻¹</p> <p>Refroidissement jusqu'à 30°C</p> <p>Isotherme de 1200 s. à 30°C</p> <p>Ambiance : azote</p> <p>Creuset : aluminium</p>	
<p>Tare + isotherme de 600 s. à 30°C</p> <p>Tare + rampe de 30°C à 800°C à 5°C min⁻¹</p> <p>Refroidissement jusqu'à 30°C</p> <p>Isotherme de 1200 s. à 30°C</p> <p>Ambiance : azote</p> <p>Creuset : aluminium</p>	

Tableau 2-8 : Cycle et procédure de ATG pour le liquide et le solide.

2.4 Conclusions

Les dispositifs expérimentaux employés pour les études menées sur la gazéification en eau supercritique (SCWG), ainsi que les méthodes d'analyse des différentes phases obtenues sont décrits dans ce chapitre.

Des mini-autoclaves de 5 mL, un grand autoclave de 500 mL et un réacteur continu sont utilisés afin de réaliser les réactions de gazéification en eau supercritique.

Les mini-autoclaves sont conçus pour atteindre au maximum une température de 600°C et une pression de 30 MPa. Ils sont simples d'utilisation et moins coûteux. Par

contre, le suivi de la température et de la pression à l'intérieur de l'autoclave n'est pas possible.

Le réacteur de 500 mL permet d'atteindre une température de 500°C et une pression de 30 MPa. La pression et la température sont suivies en temps réel à l'intérieur de l'autoclave. De plus, ce réacteur a une vitesse maximale de montée en température de 20°C min⁻¹ et le contrôle de la température est automatique. L'agitateur permet d'améliorer le transfert de chaleur et de matière.

Dans cette thèse, une seule configuration de réacteur continu a été utilisée : le réacteur parfaitement mélangé, développé par l'I.C.M.C.B de Bordeaux. Ce réacteur permet d'étudier le passage du procédé à fonctionnement discontinu vers un fonctionnement continu.

Les outils d'analyse des phases liquides, solides et gazeuses, sont décrits dans ce chapitre. Un protocole d'analyse a été proposé. L'ICP permet de déterminer les concentrations en métaux (par exemple Fe, K...); l'analyseur élémentaire mesure la quantité de C, H, N, S, O; le COT mètre mesure le carbone organique total; la CPG sert à déterminer la composition de la phase gazeuse et de quelques composés dans la phase liquide. L'HPLC mesure la concentration de certaines substances dans la phase liquide; la DRX identifie les cristaux présents dans la phase solide; l'ATG permet de mesurer la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température. La RMN est utilisée uniquement dans le cas de la quantification du glycérol.

Les résultats de ces analyses sont utilisés pour comparer la performance du procédé, les données expérimentales sont analysées, comparées et exploitées en termes de : conversion du carbone en gaz et en liquide; taux de conversion du carbone en gaz i (X_i , avec i : CO₂, CH₄, C₂H₆...); taux de conversion de l'hydrogène en H₂; pouvoir calorifique inférieur (PCI) et efficacité énergétique transformée (η) et enfin de rendement du gaz i (Y_i). L'ensemble de ces équations sera utilisé par la suite dans les chapitres traitant des résultats expérimentaux.

Dans les chapitres suivants, les résultats des études menées sur la gazéification en eau supercritique (SCWG) des modèles de biomasse utilisés seront présentés.

2.5 Références

- [1] F. Mancini, « Traitement des déchets issus de la biomasse pour la génération d'énergie », L'université bordeaux I, 2006.
- [2] C. Reverte et A. Debeauvais, « Manuel des GC ». Institut de chimie de la matière condensée de bordeaux, 2009.
- [3] H. PAUCOT et M. POTIN-GAUTIER, « ICP-MS: couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse ». Technique de l'ingénieur, 2010.
- [4] N. BROLL, « Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X ». Technique de l'ingénieur, 1996.

Chapitre 3

Production d'hydrogène à partir de solutions synthétiques de molécules modèles dans un équipement batch

Chapitre 3

Production d’hydrogène à partir de solutions synthétiques de molécules modèles dans un équipement batch

La biomasse est composée d’un mélange complexe et variable d’espèces minérales et organiques en fonction de ses origines etc... Parmi les grandes classes de macromolécules organiques on note la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. La dépolymérisation de la biomasse cellulosique par différents procédés, notamment par l’action de l’eau supercritique, conduit au monomère de celle-ci, le glucose. Pour cette raison, le glucose est une molécule modèle fréquemment étudiée dans la littérature consacrée à la conversion en eau supercritique de la biomasse. Le chapitre est consacré premièrement à vérifier la concordance des résultats obtenus au laboratoire pour des solutions synthétiques de glucose avec les tendances énoncées dans la bibliographie, et donc de valider notre méthodologie expérimentale. Dans un deuxième temps, l’analyse des résultats obtenus dans les études paramétriques permettra d’identifier les conditions optimales pour la production d’hydrogène ou de gaz à fort pouvoir calorifique, en complément de l’analyse des phases liquides et solides obtenues simultanément par le procédé.

3.1 Molécule modèle : le glucose

3.1.1 Introduction

Le glucose est une des substances les plus étudiées dans le domaine de la gazéification en eau supercritique car il est l’une des principales molécules présentes dans les effluents agroalimentaires ou agricoles sucrés et est également le monomère constitutif de la cellulose/hémicelluloses. Les expériences menées par plusieurs laboratoires différents ont conduit à des résultats assez semblables [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8] : l’augmentation de la température permet d’améliorer la quantité totale de gaz obtenu et la part d’hydrogène alors que l’augmentation de la concentration de

glucose réduit les performances de la gazéification. Par contre, l'allongement du temps de réaction en batch conduit à favoriser la part de méthane par rapport à la part d'hydrogène. Les catalyseurs métalliques et alcalins permettent d'augmenter la quantité de gaz et la part d'hydrogène. De manière générale, les catalyseurs utilisés permettent d'éviter la formation de solides au cours du procédé.

3.1.2 Dosage du glucose dans la phase liquide du batch lors de l'excursion du système vers l'état supercritique

La plupart des études ont montré que la concentration de glucose diminuait rapidement lors de réactions menées en eau supercritique dans des réacteurs continus [3], [5], [9]. Parmi les intermédiaires réactionnels obtenus lors de ce type de traitement, le 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) est l'un des premiers composés issu de la transformation du glucose [6], [8], [10].

La conversion du glucose a été étudiée dans le réacteur agité de 500 mL. Le protocole expérimental a été décrit à l'annexe 3. Contrairement aux vitesses de chauffe réalisées dans les réacteurs continus, les réacteurs batch utilisés assurent une vitesse de chauffe plus lente du système. Une question s'est alors posée : le système réactionnel arrivé à l'état supercritique pourra-t-il être modélisé par la décomposition du glucose ? Dans ce contexte, une étude préalable de la variation de la concentration de glucose au cours de la phase de montée en température a été réalisée. Les expériences ont été menées dans l'autoclave de 500 mL contenant une solution de glucose à 0,5% en masse en l'absence de catalyseur. Le profil de montée en température de la masse de fluide contenue dans le réacteur en fonction du temps est présenté à la Figure 3-1.

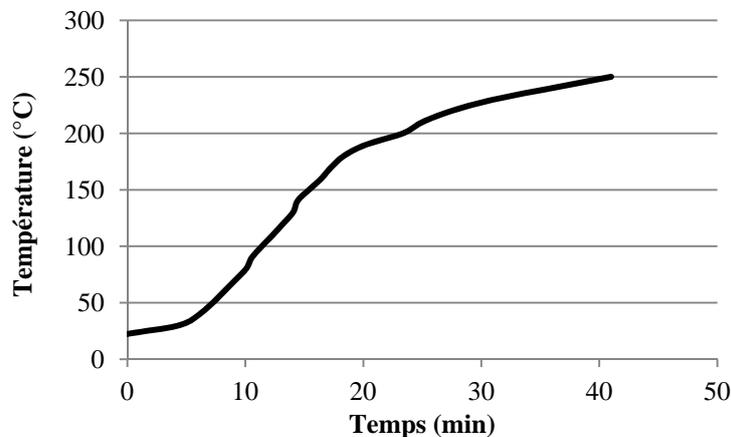


Figure 3-1 : Profil de montée en température en fonction du temps dans le grand autoclave (500 mL).

Ce profil est le résultat des performances du système de chauffage commandé par le régulateur PID. Jusqu'à 180°C, la vitesse de montée en température est de 10°C min⁻¹, puis celle-ci diminue à 3°C min⁻¹. Au cours de cette montée en température, des prélèvements du milieu réactionnel (voir détails Chapitre 2) ont été réalisés tous les 10°C et la concentration de glucose a été mesurée par HPLC. La Figure 3-2 présente la variation de la concentration de glucose et de 5-HMF dans la solution en fonction de la température.

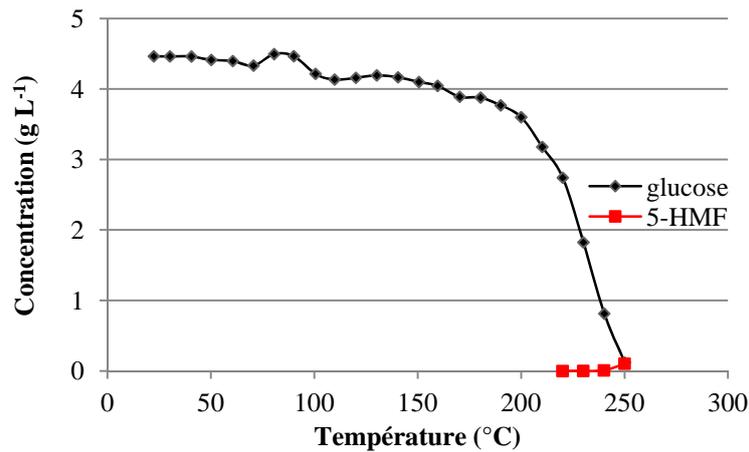


Figure 3-2: Variation de la concentration de glucose et de 5-HMF dans la solution en fonction de la température lors de la chauffe de la solution de glucose à 0,5% en masse sans catalyseur.

De 50 à 180°C, environ 15% du glucose initial se décompose. Au delà de cette température, la concentration de glucose chute dramatiquement et devient nulle à 250°C. La phase de montée en température est donc importante du point de vue de la concentration en glucose : dans le cas décrit il n'y a plus de glucose dans le système à l'atteinte de l'état supercritique. Plus la vitesse de montée en température sera rapide, plus la solution contiendra du glucose une fois la température de consigne atteinte. Concernant le 5-HMF, sa concentration est nulle jusqu'à 220°C puis elle augmente pour atteindre 0,1 mg L⁻¹ à 250°C. Le 5-HMF colore la solution en jaune, ce qui est confirmé par l'examen visuel des échantillons prélevés au cours de la phase de montée en température (Figure 3-3). Cependant à 240°C la solution devient orange et à 250°C la solution se colore en brun, ce qui n'est pas caractéristique du 5-HMF. Ces colorations peuvent être dues à la polymérisation du 5-HMF [11] et/ou d'autres intermédiaires présents dans la solution. En effet, Fang *et al.* [11] ont étudié la décomposition du glucose à différentes vitesses de montée en température (de 0,2 à 17°C s⁻¹) dans un réacteur en diamant sous une pression de 180 MPa et jusqu'à 410°C.

L'étude portait essentiellement sur l'analyse des différents composés colorant la solution au cours de la réaction, et en particulier le 5-HMF précurseur de la réaction de polymérisation conduisant au caramel. Les auteurs montrent que sous leurs conditions opératoires (350°C et 16,5 MPa) le glucose disparaît complètement à 300°C (quelle que soit la vitesse de chauffe), le 5-HMF apparaît à 220°C mais disparaît rapidement pour donner lieu à ses sous produits de polymérisation. La solution se colore alors d'abord en jaune puis en orange et enfin s'intensifie vers le brun [11].



Figure 3-3 : Variation de la couleur des échantillons prélevé au cours de la phase de montée en température d'une solution de glucose à 0,5% en masse, sans catalyseur.

En conclusion, la mesure de la concentration du glucose en solution au cours d'expériences de gazéification en eau supercritique et la proposition d'un modèle simple de sa décomposition ne sont pas pertinents pour décrire les performances du procédé. En effet, pour des vitesses de chauffe de l'ordre de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ou moins, le glucose contenu dans le réacteur batch agité est totalement transformé avant l'atteinte des conditions supercritiques dans le système.

3.2 Gazéification du glucose : études paramétriques

Cette partie rassemble les résultats obtenus lors de la gazéification de solutions synthétiques de glucose sous différentes conditions opératoires dans des réacteurs batch de petite échelle : température (400-600°C), temps de réaction (5-120 min), concentration de glucose en solution (5-20% en masse, $0,27-1,1 \text{ mol L}^{-1}$), concentration de catalyseur alcalin K_2CO_3 (0-2% en masse, $0-0,14 \text{ mol L}^{-1}$) et pression (20-28 MPa).

Le Tableau 3-1 présente synthétiquement les études paramétriques de conversion menées dans les mini réacteurs. Le temps de chauffe est pratiquement le même pour toutes les expériences (de l'ordre de 10 minutes). Le temps de réaction est, comme

défini au chapitre 2, le temps pendant lequel la température et la pression ont atteint les valeurs fixées par l'étude.

Tableau 3-1 : Plan des expériences sur la gazéification de glucose en eau supercritique.

Type d'étude	Variables	Valeurs	Paramètres fixés
Influence de temps de réaction	t	5 - 120 min	600°C, 25MPa, [glucose] : 5% en masse, [K ₂ CO ₃] : 1% en masse
Influence de température	T	400 – 600°C	25MPa, 60min, [glucose] : 5% en masse, [K ₂ CO ₃] : 1% en masse
Influence de [glucose]	[glucose]	5- 20% en masse	600°C, 25MPa, 60min, [K ₂ CO ₃] : 1% en masse
Influence de [catalyseur]	[K ₂ CO ₃]	0 – 2% en masse	600°C, 25MPa, 60min, [glucose] : 5% en masse,
Influence de Pression	P	20 – 28 MPa	600°C, 60min, [glucose] : 5% en masse, [K ₂ CO ₃] : 1% en masse

Dans chaque série d'expérimentations un seul des paramètres sera modifié dans une plage définie au préalable. L'analyse de l'influence de chaque facteur se fera sur la base de la comparaison des états finaux des systèmes entre eux et par rapport à l'état initial.

Idéalement, la gazéification hydrothermale du glucose pour l'obtention de l'hydrogène est décrite par la réaction globale :



L'application des définitions pour les taux de conversion massique du carbone (Eq 2-10), et de l'hydrogène (Eq 2-14) dans le glucose sont respectivement, pour cette réaction, de 100% et 200%. En appliquant le même type de calcul à l'oxygène, le taux de conversion atteindrait aussi 200%. En effet, pour l'hydrogène et l'oxygène la contribution de l'eau est intégrée par ce mode de calcul : la moitié est fournie par l'eau et l'autre par le réactant organique.

Le rendement de gazéification molaire (mol gaz par mol réactant organique) serait pour la même réaction de 6 pour le CO₂ et de 12 pour H₂.

La complexité du système réactionnel et l'excès important d'eau ne permettra pas de faire rigoureusement le bilan de la transformation de l'hydrogène et de l'oxygène contenus dans le glucose.

Le bilan du carbone organique sera fait sur la base de son dosage dans les phases liquides et gazeuses contenues dans le système final ; il sera bouclé par la déduction du carbone présent en phase solide. En effet, en raison de difficultés d'ordre expérimental, la phase solide n'a pas pu être récupérée complètement dans la plupart des systèmes réactionnels.

Plusieurs indicateurs caractérisent les performances de conversion massique du réactant organique : la répartition du carbone organique initial entre les phases liquide et gaz (Eq 2-10 et 2-11 et 2-12), le taux de conversion du carbone en gaz (CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , CO) noté X_i (Eq 2-13), le taux de conversion en hydrogène gazeux (X_{H_2} , Eq 2-14). L'évolution des indicateurs sera présentée graphiquement pour chacune des études paramétriques.

Pour faciliter l'analyse de la performance de gazéification en vue de l'obtention de l'hydrogène, le rendement molaire de gazéification en H_2 (Eq 2-17): $Y_{\text{H}_2} = \text{mol H}_2$ dans le gaz par mol de réactant organique introduits sera également présenté.

Un sous chapitre est dédié à l'évaluation du pouvoir calorifique inférieur des mélanges gazeux obtenus et de l'efficacité d'énergie transformée (Eq 2-15 et 2-16) dans les différents cas et respectivement un autre à l'analyse qualitative des solides générés.

3.2.1 Influence du temps de réaction en état supercritique

Les expériences sont menées dans les mini réacteurs à 600°C et 25 MPa. Des solutions de glucose de 5% ($0,27 \text{ mol L}^{-1}$) et de K_2CO_3 de 1% ($0,07 \text{ mol L}^{-1}$) en masse ont été utilisées afin d'examiner l'influence du temps de réaction. Chaque manipulation est réalisée, à la température de 600°C , pour un temps de réaction allant de 5 à 120 min.

Bilan sur le carbone

La Figure 3-4 montre la répartition du carbone final entre les phases gazeuses et liquides par rapport à la quantité initiale de carbone issue de la matière organique. Concernant la phase gazeuse, la quantité totale de carbone a été calculée en sommant la part de chaque gaz analysé en chromatographie gazeuse. La phase liquide a été analysée à l'aide du COT-mètre ce qui permet d'accéder au contenu du carbone organique (COT) et du carbone inorganique (CI) de la solution obtenue. Le contenu

en carbone inorganique apporté par le catalyseur a été constamment déduit. Le bilan du carbone est considéré bouclé par le solide formé, se situant entre 55 et 25% du COT initial. Pour rappel, la part de carbone correspondant au COT est égale à 100% avant que la réaction ne soit amorcée. La Figure 3-4 montre que la teneur en carbone organique de la phase liquide diminue dramatiquement dès les toutes premières minutes de la réaction car au bout de 5 min, le COT du liquide ne représente que 7% de la charge organique initiale. Puis cette valeur diminue de 7% à 1% au bout de 45 min et atteint 0 à partir de 60 min. Ce résultat est cohérent avec la diminution graduelle de la valeur du COT présentée par la littérature pour un réacteur continu [2], [7], [8]. La teneur en carbone inorganique dans la phase liquide varie très faiblement, elle se stabilise à 4%. La fraction de carbone converti en gaz augmente de 35% à 70% lorsque le temps de réaction augmente de 5 à 120 min.

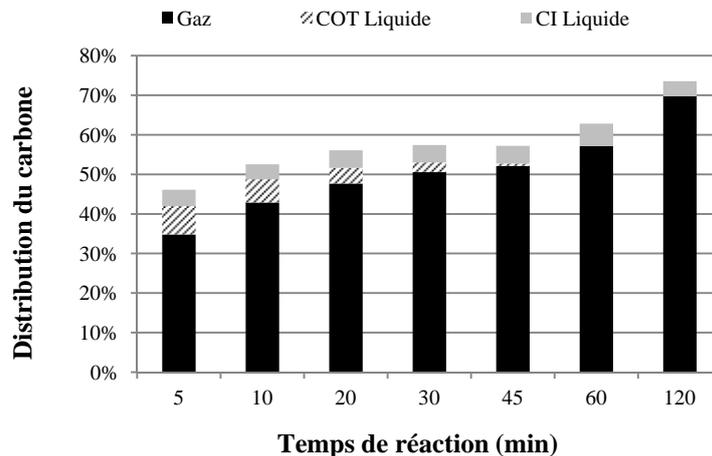


Figure 3-4 : Influence du temps de réaction sur la distribution du carbone lors de la gazéification du glucose en eau supercritique (600°C, 25 MPa, 5-120 min, [glucose]=5% en masse, [K₂CO₃]=1 % en masse).

En déduisant la teneur en carbone du solide à partir des données de la Figure 3-4, il semblerait que la fraction de carbone organique initial converti en solide soit importante dès les premières minutes puis diminue avec l'augmentation du temps de réaction. Dans le même temps, la diminution du COT est plus faible que l'augmentation de la teneur en carbone de la phase gaz. Ceci indique alors que le solide formé est gazéifié au cours du temps.

Composition du gaz

La Figure 3-5 montre l'évolution de la variation de taux de conversion du carbone en différents produit gazeux (composition de la phase gazeuse) en fonction du temps de

réaction. Le taux de conversion en CO_2 augmente linéairement de 26 à 49% avec le temps. Les taux de conversion de H_2 , CH_4 , et C_2H_6 augmentent (de 11 à 32%, de 4 à 12% et de 2 à 5% respectivement) lorsque le temps de réaction augmente de 5 à 60 min, puis se stabilisent de 60 à 120 min. Les profils observés entre 60 et 120 min semblent indiquer que le solide est gazéifié préférentiellement en CO_2 . Parmi les produits gazeux, H_2 , CO_2 , C_2H_6 et CH_4 sont les principaux produits de la gazéification, quelques traces de C_2H_4 et C_3H_8 sont présentes en début de réaction (à 5 min), le CO n'apparaît pas dans tous les cas de part la présence du catalyseur K_2CO_3 .

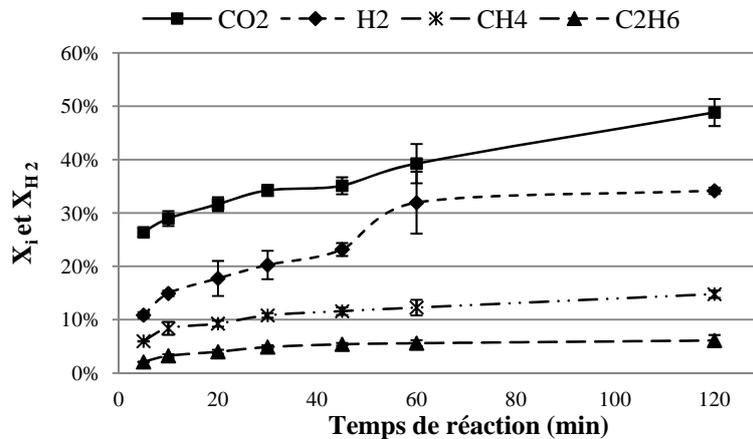


Figure 3-5 : Influence du temps de réaction sur le taux de conversion du carbone en gaz i (X_i) et le taux de conversion d'hydrogène en H_2 (X_{H_2}) (600°C, 25 MPa, 5-120 min, [glucose]=5% en masse, [K_2CO_3]=1 % en masse).

Le rendement molaire de gazéification (mol H_2 par mol de glucose) augmente de 0,7 à 1,9, ce qui reste globalement faible par rapport au rendement théorique de 12. Le comportement de l'éthylène, à savoir sa disparition du système pour des temps de réaction plus longs, peut s'expliquer par sa réactivité accrue dans les conditions de réaction (600°C, 25 MPa) qui permettent sa polymérisation et/ou sa saturation (hydrogénation). Dybkjaer *et al.* [12] montrent que la polymérisation de l'éthylène peut être obtenue à 600°C selon les étapes suivantes, $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{oléfines} \rightarrow \text{polymères} \rightarrow \text{coke}$.

En conclusion, le « temps de réaction » influe favorablement sur la gazéification globale du glucose dans les conditions étudiées. Cependant, seule la dynamique de formation du CO_2 reste significative pour les temps les plus longs observés (> 60 min).

3.2.2 Influence de la température

Les expériences sont menées dans les mini réacteurs à 400, 450, 500, 550 ou 600°C et 25 MPa pour des solutions de glucose à 5% en masse. La concentration du catalyseur (K_2CO_3) est de 0,5% en masse. Le temps de réaction est fixé à 60 min.

Bilan sur le carbone

L'influence de la température sur la distribution du carbone converti en liquide (COT et IC) et gaz est illustrée par la Figure 3-6. Par différence, la part du carbone dans la phase solide organique formée diminue de 60 à 45% environ. L'augmentation de la température permet d'augmenter la proportion de carbone dans la phase gazeuse et de réduire la part de carbone dans la phase liquide. La fraction de carbone dans le gaz atteint une valeur maximale de 52% à 600°C, tandis que la part du carbone en phase liquide ne représente que 4%. Ces résultats sont cohérents avec l'étude de Sinag *et al.* [7] qui ont montré que la température augmente la quantité de gaz obtenue et en particulier CO_2 et CH_4 . De manière plus générale, ces résultats confirment que l'augmentation de température favorise la gazéification par rapport à la liquéfaction [13], donc la production d'hydrogène ne peut être rentable qu'à des températures suffisamment élevées. De manière plus surprenante, le COT du liquide diminue pendant que le CI augmente à partir de 500°C.

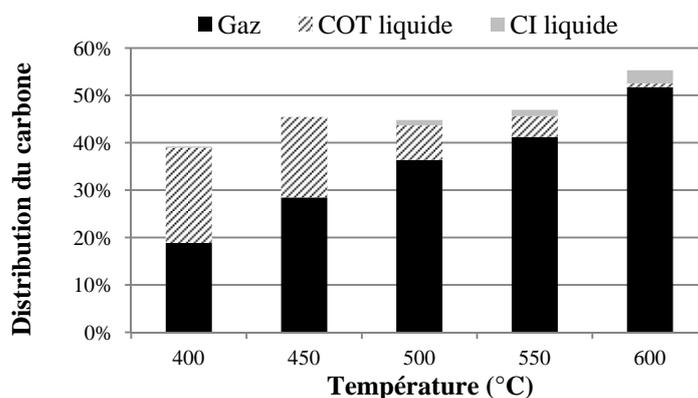


Figure 3-6 : Influence de la température sur la distribution du carbone lors de la gazéification du glucose en eau supercritique (25 MPa, 1 h, [glucose]=5% en masse, [K_2CO_3]=0,5% en masse).

Ce phénomène n'est pas discuté dans la littérature. L'augmentation des carbonates dissous dans la phase liquide peut être liée au changement de la répartition du CO_2 entre la phase liquide et la phase gazeuse. En effet, la phase gazeuse s'enrichit en CO_2

comme le montre la Figure 3-7 et le pH de la solution est légèrement basique (7,8) ce qui favorise la formation des carbonates.

Composition du gaz

Dans le gaz, les produits principaux indiqués à la Figure 3-7 sont H₂, CO₂, CH₄ et C₂H₆.

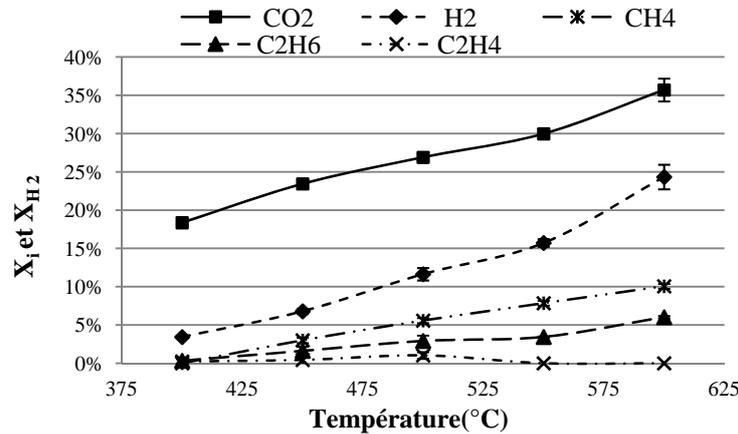


Figure 3-7: Influence de la température sur le taux de conversion du carbone en gaz i (X_i) et le taux de conversion de l'hydrogène en H₂ (X_{H_2}) (600°C, 25 MPa, 1 h, [glucose]=5% en masse, [K₂CO₃]=0,5% en masse).

C₂H₄ n'apparaît qu'aux températures faibles (400-500°C), puis disparaît à partir de 550°C. L'éthylène est mesurable en phase gaz jusqu'à 550°C pour les temps de réaction de 60 min, observation contredisant les données de littérature [2]. Ceci indique que ce produit n'est pas seulement un produit de tout début de réaction à ces températures puisqu'il perdure jusqu'à 60 min. Avec un temps de réaction de 60 min, la température dans les mini-autoclaves peut être considérée comme homogène. Par contre, la présence de traces d'éthylène évoquée à la partie 3.2.1 (à 600°C et pour des temps de réaction très courts) peut alors s'expliquer en partie par la non homogénéité de la température dans le réacteur pour des temps courts (voir la partie 2.1.1).

La variation de la conversion en phase gaz en fonction de la température est en adéquation avec les données de la littérature [2], [3], [14], [15]. Une température élevée favorise la gazéification du glucose et la production d'hydrogène, ceci peut s'expliquer par l'effet de température sur la réaction radicalaire. A l'état supercritique, à une pression donnée, l'augmentation de température réduit la densité de l'eau et diminue le produit ionique de l'eau. En conséquence, la réaction ionique est inhibée et la réaction radicalaire est promue. Le gaz étant typiquement un produit de réaction radicalaire, la gazéification du glucose est améliorée à une température élevée [16].

La cinétique des réactions radicalaires est en général rapide mais elle dépend de la quantité de radicaux formés par rapport à la concentration de matière organique à convertir. Le rendement molaire de conversion du glucose en H₂ augmente avec la température de 0,3 à 1,5 environ, restant bien inférieur à sa valeur théorique maximale.

En conclusion, le paramètre « Température » influe significativement et favorablement sur la gazéification globale du glucose et la production d'hydrogène dans les conditions étudiées, grâce à l'effet de température sur la réaction radicalaire.

3.2.3 Influence de la concentration

L'influence de la concentration de glucose est étudiée dans une gamme comprise entre 5% et 20% en masse à 25 MPa et 600°C. Le temps de réaction est fixé à 60 min. La concentration de catalyseur (K₂CO₃) est fixée à 1% en masse (0,07 mol L⁻¹).

Bilan sur le carbone

La Figure 3-8 montre que la fraction de carbone converti en gaz diminue dramatiquement de 57% à 37% lorsque la concentration de glucose augmente de 5% à 20% en masse. Le carbone dans la phase liquide est sous forme de carbone inorganique, la valeur du COT est quasiment nulle. La teneur en carbone inorganique dans le liquide diminue jusqu'à 0 lorsque la concentration de glucose atteint 20% en masse. Sous ces conditions opératoires, le carbone organique issu du glucose est donc préférentiellement converti vers les phases gazeuses et solides.

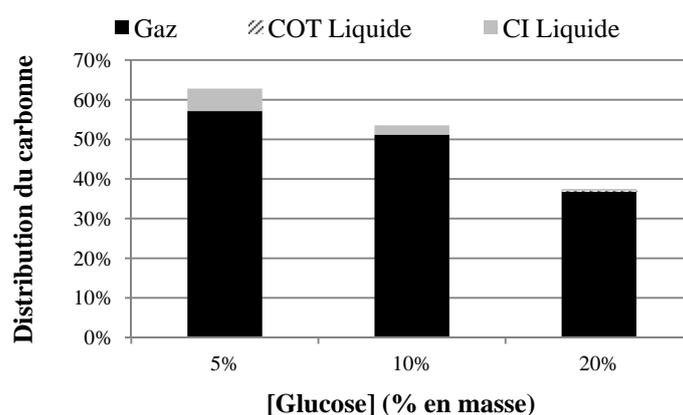


Figure 3-8 : Influence de la concentration de glucose sur la distribution du carbone lors de la gazéification du glucose en eau supercritique (600°C, 25 MPa, 1 h, [glucose]=5, 10, 20% en masse, [K₂CO₃]=1 % en masse).

La diminution de la quantité de carbone inorganique dans la phase liquide doit être corrélée à l'analyse de la quantité de CO₂ dans la phase gaz et au pH de la solution

(comme précédemment). Le carbone converti en solide augmente avec la concentration de glucose, le phénomène est qualitativement confirmé par l'observation d'une plus grande quantité de solide et est expliqué par les hautes fréquences de collisions entre les radicaux des grandes molécules [13]. En effet, pour des conditions de température et pression identiques (600°C, 25 MPa), l'eau réagit pour former des radicaux. Les radicaux ainsi formés ont alors la capacité de réagir très rapidement avec le milieu réactionnel qui est constitué d'eau, de radicaux et de molécules organiques. En augmentant la concentration en glucose, la concentration de l'eau diminue légèrement. Ceci a donc pour effet de ralentir légèrement la vitesse de production des radicaux. Plus la quantité de matière organique est importante par rapport aux radicaux, plus la probabilité de rencontre d'une molécule organique avec un seul radical augmente. En effet, si la concentration en composés organiques est plus faible, chaque molécule peut réagir avec plusieurs radicaux simultanément. A hautes concentrations, les radicaux organiques formés ont une probabilité de rencontre plus élevée envers des molécules organiques et/ou d'autres radicaux. Les phases de propagation voire de terminaison d'un phénomène de polymérisation sont donc statistiquement plus élevées qu'à faibles concentrations. Par conséquent, une quantité plus importante de solide est formée [17].

Composition du gaz

La Figure 3-9 montre l'influence de la concentration de glucose sur le taux de conversion du carbone en gaz i et le taux de conversion de l'hydrogène en H_2 .

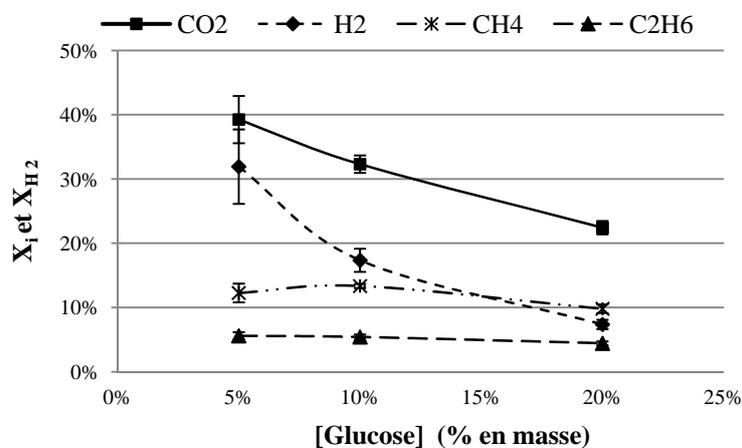


Figure 3-9 : Influence de la concentration de glucose sur le taux de conversion du carbone en gaz i (X_i) et le taux de conversion de l'hydrogène en H_2 (X_{H_2}) (600°C, 25 MPa, 1 h, [glucose]=5, 10, 20% en masse, $[K_2CO_3]=1\%$ en masse).

Comme l'illustre la Figure 3-9, l'augmentation de la concentration de glucose a une influence négative sur la conversion du carbone et de H vers la phase gaz. Le X_{H_2} et le X_{CO_2} diminuent respectivement de 32 à 7% et de 39 à 22% lorsque la concentration de glucose augmente de 5 à 20% en masse. L'augmentation de la concentration de glucose diminue donc très significativement le rendement molaire à la production d'hydrogène : de 1,9 à 0,4 mol H_2 par mol de glucose. Par contre, la quantité totale de gaz produite dans l'absolu (0,52 ; 0,81 et 1,06 mmol) augmente avec la concentration (5, 10, 20% en masse). Ainsi, le rapport molaire des gaz produits se modifie : la quantité de dioxyde de carbone est 3 fois supérieure à celle de l'hydrogène à haute concentration (0,57 mmol CO_2 et 0,19 mmol H_2 pour une solution de glucose 20% en masse) alors qu'elles étaient proches pour la plus faible concentration (0,24 mmol CO_2 et 0,19 mmol H_2 pour une solution de glucose 5% en masse). Ceci indique que la minéralisation (combustion) est prédominante par rapport à la gazéification. La diminution de la quantité de CO_2 dans le produit gazeux peut ainsi expliquer qu'à la Figure 3-8, la quantité de carbone inorganique diminuait avec la diminution de la concentration de glucose. Le X_{CH_4} et le $X_{C_2H_6}$ varient très peu, ils se stabilisent à environ 12% et 5%. Le CO n'apparaît que sous forme de traces pour les solutions à 10 et 20% en masse de glucose. D'après la littérature [18], [19], le monoxyde de carbone est trouvé à l'état de traces dans les procédés discontinus pour des conditions de température et pression légèrement différentes de celles de la Figure 3-8. La part de CO obtenue dans la phase gazeuse est par contre variable selon les procédés continus ainsi que les catalyseurs utilisés ; alors que la part de CO peut atteindre 40% [2], [3] elle peut aussi être négligeable dans d'autres conditions [7], [9]. La quantité de CO mesurée est une valeur correspondant à l'équilibre de sa production à partir des composés organiques mais aussi de sa consommation par la réaction du « water gas shift », particulièrement catalysée par les composés alcalins [10], [19]. La part de catalyseur, le couple température/pression mais surtout le temps de réaction influencent grandement la quantité de CO résiduelle mesurée dans le gaz produit. En effet, Lee *et al.* [3] ont montré lors d'une étude cinétique que le monoxyde de carbone était produit plutôt en début de réaction et provenait de la pyrolyse de composés organiques solubles. Enfin, des auteurs ont mentionné que les biomasses réelles, donc contenant déjà des composés alcalins et/ou métalliques, n'étaient pas toujours

sensibles à un ajout supplémentaire de catalyseur [20], [21], c'est pourquoi la concentration du catalyseur par rapport à la quantité de glucose doit être étudiée.

Dans l'objectif d'obtenir un pourcentage d'hydrogène dans le gaz produit le plus favorable (le rendement d'H₂ proche de 2 mol H₂ par mol de glucose) au détriment de la quantité totale de gaz produit, une concentration de glucose de 5% en masse est adaptée pour les expériences se déroulant pendant 60 min à 600°C et 25 MPa. La gazéification d'une solution de haute concentration de glucose produit plus de gaz combustible et forme plus de solides. Il s'agit maintenant d'étudier l'effet du rapport de concentration entre le catalyseur et le glucose sur la composition et la quantité de gaz produit.

3.2.4 Influence du catalyseur

Les expériences sont conduites à 600°C et 25 MPa avec une solution de glucose à 5% en masse. Le temps de réaction est fixé à 60 min. Le K₂CO₃ est utilisé comme catalyseur, sa concentration variant de 0 à 2% en masse.

Bilan sur le carbone

La Figure 3-10 montre la teneur en carbone de la phase gazeuse et de la phase liquide en fonction de la concentration du catalyseur K₂CO₃.

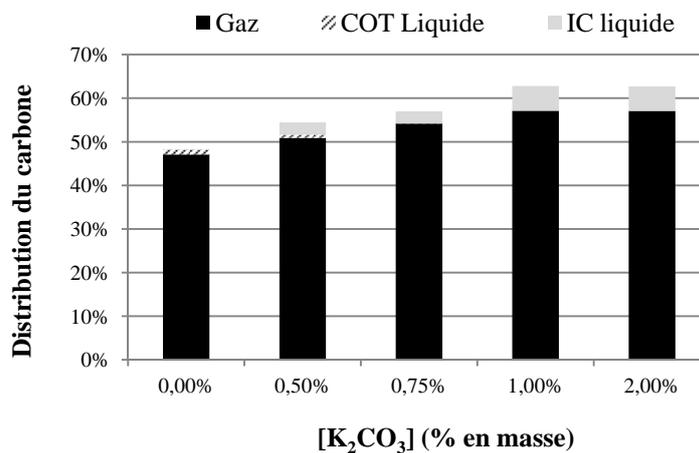


Figure 3-10 : Influence de la concentration de K₂CO₃ sur la distribution du carbone lors de la gazéification du glucose en eau supercritique (600°C, 25 MPa, 1 h, [glucose]=5% en masse, [K₂CO₃]=0-2% en masse).

En premier lieu, l'utilisation du catalyseur augmente la conversion du carbone vers la phase gazeuse et ceci quasi linéairement jusqu'à 1% en masse de catalyseur. Entre 1 et 2% en masse de catalyseur, la teneur en carbone de la phase gazeuse est constante.

Le carbone inorganique de la phase liquide apparaît seulement en présence de catalyseur et augmente aussi quasi linéairement jusqu'à 1% en masse. Cette valeur diminue légèrement pour 2% en masse. Comme observé précédemment, le carbone inorganique en phase liquide est en équilibre avec la composition en CO₂ dans la phase gaz. Cependant, l'augmentation de la valeur de l'IC s'explique aussi par le pH de la solution, puisqu'il est acide sans catalyseur (pH=5) alors qu'il est légèrement basique pour toutes les autres expériences en présence de catalyseur (pH >7,5). Or, la capacité de solubilisation du CO₂ en solution aqueuse augmente avec le pH. Le carbone organique de la phase liquide représente une part très faible de la quantité de carbone initial. Cela indique qu'au bout de 60 min de réaction, plus de 94% du carbone organique initial a disparu de la phase liquide. La présence de catalyseur permet aussi de réduire la quantité de solide formé, qui contient encore un peu moins de 40% du carbone introduit.

La Figure 3-10 montre aussi que les chemins réactionnels et/ou les cinétiques des réactions entre 0 et 1% en masse de catalyseur doivent probablement être différentes. Par contre, il semblerait qu'entre 1 et 2% en masse de catalyseur, les phénomènes soient identiques. Cependant ceci doit être confirmé par la quantité et la composition de gaz produit.

Composition du gaz

La Figure 3-11 montre le taux de conversion du glucose en gaz : H₂, CO₂, CH₄ et C₂H₆.

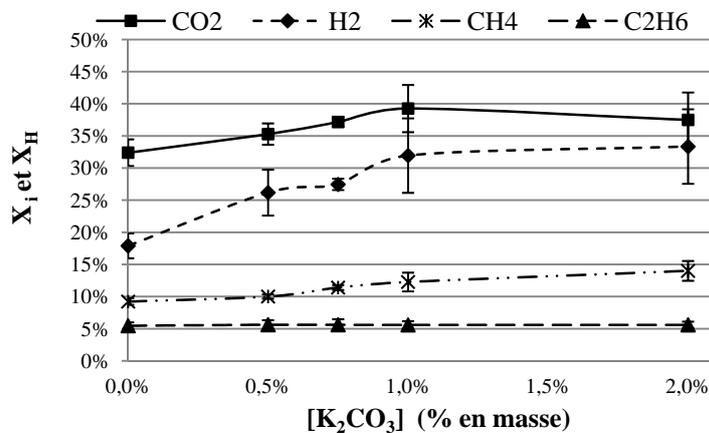


Figure 3-11 : Influence de la concentration de K₂CO₃ sur le taux de conversion du carbone en gaz i (X_i) et le taux de conversion de l'hydrogène en H₂ (X_H) (600°C, 25 MPa, 1 h, [glucose]=5% en masse, [K₂CO₃]=0-2% en masse).

La quantité de CO mesurée est nulle pour toutes les expériences. Il y a deux raisons qui peuvent expliquer ce phénomène : 1) un temps de réaction suffisamment long augmente la consommation de CO par la réaction de reformage du gaz, 2) le catalyseur K_2CO_3 réduit la formation de CO selon le mécanisme proposé par Sinag *et al.* [7] en diminuant la quantité de CO et en améliorant la production d'hydrogène. Le CO formé réagit donc très rapidement avec KOH (produit de dissociation de K_2CO_3 dans l'eau) pour former HCOOK. Ensuite, il se décompose dans l'eau et forme plus de H_2 et de CO_2 (mécanisme détaillé à la partie 1.4.4.4).

Le catalyseur (K_2CO_3) favorise la conversion du C en gaz et de H en H_2 (Figure 3-11). En effet, en présence de catalyseur, les X_{CO_2} , X_{CH_4} et X_{H_2} sont plus élevés, alors que pour C_2H_6 le taux de conversion reste stable (5%). L'augmentation de la concentration de catalyseur entre 0 et 1% en masse favorise l'augmentation quasi linéaire du taux de conversion : de 32% à 37% pour X_{CO_2} , de 18% à 32% pour X_{H_2} et de 9 à 14% pour X_{CH_4} . Cela indique que le catalyseur augmente la vitesse de réactions conduisant à la gazéification et notamment la réaction du « water gas shift » (Eq 1-12). Dans cet intervalle de concentration, le rendement molaire de production de H_2 augmente de 1,1 à 1,92 mol de H_2 par mol de glucose. Par contre, entre 1 et 2% en masse, le taux de conversion en CO_2 diminue légèrement au profit d'une faible augmentation de la part de CH_4 et de H_2 , qui dépasse légèrement 2 mol de H_2 par mol de glucose.

Pour cette concentration de glucose ($0,27 \text{ mol L}^{-1}$), les concentrations molaires du catalyseur représentent $0,072$ et $0,145 \text{ mol L}^{-1}$. Donc à partir d'une concentration en glucose 3,75 fois plus élevée que celle de K_2CO_3 , la concentration du catalyseur a un effet moindre sur la gazéification, cependant il favorise légèrement l'enrichissement de la phase gaz en hydrogène. Le fait d'utiliser une concentration de catalyseur aussi élevée semble indiquer que la molécule n'est peut être pas régénérée parfaitement au cours de la réaction, ou bien qu'elle est partiellement désactivée. Un autre élément à prendre en compte est aussi la précipitation possible de sels aux conditions de réaction utilisées, pouvant engendrer aussi des phénomènes de corrosion. Cet aspect sera discuté plus longuement à la partie 4.4.5.

Pour une solution contenant 5% en masse de glucose et 0,5% en masse de catalyseur, le rapport molaire glucose/catalyseur vaut 3,75. Une solution contenant 10% en masse

de glucose et 1% en masse de catalyseur présente elle aussi le même rapport molaire. Les résultats obtenus pour ces deux solutions (Figure 3-8 et Figure 3-10) montrent que les teneurs en carbone des phases gaz sont égales (51%) et que la part de carbone inorganique dans la phase liquide est aussi identique (3%). Par contre, dans le cas de la réaction menée avec 5% de glucose et 0,5% de catalyseur en masse, du carbone organique est mesuré en phase liquide et représente 1% (Figure 1-10). Etant donné que le temps de réaction et les conditions de température et de pression sont identiques, cela indique que malgré un même rapport molaire entre les 2 constituants, des différences cinétiques et mécanistiques doivent intervenir. La Figure 3-12 montre la comparaison des taux de conversion pour les 4 principaux gaz. Alors que le taux de conversion en C_2H_6 reste stable dans les 2 cas, les taux de conversion des autres gaz sont différents. En effet, à rapport constant, l'augmentation de la concentration de glucose conduit à une diminution légère du taux de conversion en CO_2 et du taux de conversion de H_2 (le rendement molaire d' H_2 étant d'environ 1 et 1,6 mol de H_2 par mol de glucose respectivement pour les solutions à 10% et 5% en masse de glucose) tandis que le taux de conversion de CH_4 augmente. Cependant, dans l'absolu, la quantité totale de gaz produite par la solution à 10% en masse de glucose (0,81 mmol) est près de deux fois supérieure à celle obtenue avec la solution contenant 5% en masse de glucose (0,44 mmol). La vitesse globale de la réaction de gazéification est donc dépendante des concentrations des deux constituants : réactant et catalyseur. De plus, le temps de montée en température étant identique, il est possible que la quantité de glucose transformée durant cette étape ne soit pas la même (ou que les systèmes réactionnels arrivés à l'état supercritique aient des compositions légèrement différentes entre les deux cas) et donc conduise à des équilibres réactionnels différents.

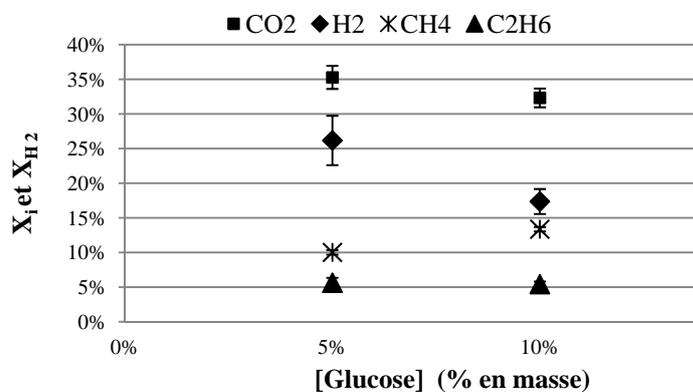


Figure 3-12 : Comparaison des taux de conversion pour les 4 principaux gaz : CO_2 , H_2 , CH_4 , C_2H_6 en fonction de la concentration de glucose (glucose : 5, 10% en masse, 600°C, 25 MPa, K_2CO_3 : 0,5% en masse).

En conclusion, l'utilisation de K_2CO_3 favorise la gazéification du glucose en eau supercritique et améliore la production d'hydrogène. Cependant, la concentration de glucose et de catalyseur sont des paramètres importants, notamment pour un système réactionnel à volume constant. La variation de pression d'un réacteur isochore implique donc une variation de la quantité de matière introduite dans le réacteur.

3.2.5 Influence de la pression

Les expériences sont conduites à $600^\circ C$, avec une solution de glucose à 5% en masse et 1% en masse de K_2CO_3 . La pression varie entre 20 et 28 MPa. Le temps de réaction est fixé à 60 min.

Bilan sur le carbone

La Figure 3-13 montre que l'augmentation de la pression du système a une faible influence sur la distribution du carbone.

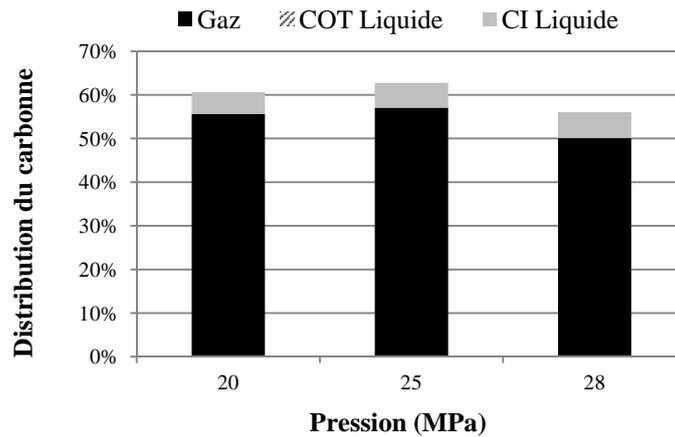


Figure 3-13 : Influence de la pression sur la distribution du carbone lors de la gazéification de glucose en eau supercritique ($600^\circ C$, 20-28 MPa, 1 h, [glucose]=5% en masse, [K_2CO_3]=1 % en masse).

Après une heure de réaction, le COT a totalement disparu en phase liquide, l'IC reste quasiment constant (6%) et le carbone converti en gaz varie très légèrement (56%, 57%, 50%) pour des pressions de 20, 25 et 28 MPa. En déduisant la quantité de carbone dans le solide, il semblerait que la part de carbone dans le solide augmente légèrement lorsque la pression augmente de 25 à 28 MPa : de 40% à environ 44% du carbone initial. Ceci peut s'expliquer par la quantité de solution initialement injectée dans l'autoclave. En effet, pour des pressions de 20, 25 et 28 MPa, la masse de solution utilisée vaut respectivement 0,28, 0,36 et 0,41 g. Donc, la quantité de glucose augmente à volume de réacteur constant. Comme une concentration de glucose élevée

favorise la formation de solide (partie 3.2.3), la quantité de carbone convertie en solide augmente lors de l'augmentation de pression. Dans le même sens, l'augmentation de la pression augmente le produit ionique défavorisant par conséquent les réactions radicalaires.

Composition du gaz

La Figure 3-14 montre l'influence de la pression sur les taux de conversion en gaz i .

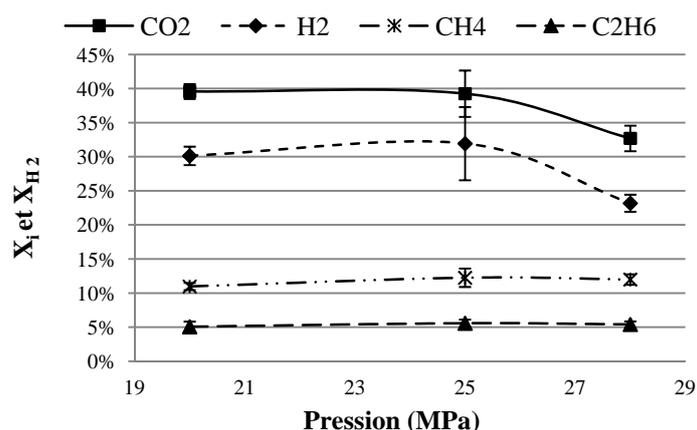


Figure 3-14 : Influence de la pression sur le taux de conversion du carbone en gaz i (X_i) et le taux de conversion de l'hydrogène en H_2 (X_H) (600°C, 20-28 MPa, 1 h, [glucose]=5% en masse, $[K_2CO_3]$ =1 % en masse).

Les taux de conversion de CO_2 , H_2 , CH_4 et C_2H_6 sont à peu près stables entre 20 et 25 MPa et valent respectivement 40%, 31%, 12% et 5%. Par contre, entre 25 et 28 MPa, les taux de conversion de CO_2 et H_2 diminuent de 40% à 33% pour le CO_2 et de 30% à 23% pour H_2 , tandis que les taux de conversion de CH_4 et de C_2H_6 restent stables. Ainsi, le rendement molaire de gazéification d' H_2 augmente de 1,8 (P=20 MPa, état souscritique) à 1,92 (P=25 MPa, état supercritique) pour diminuer ensuite à environ 1,4 mol de H_2 par mol de glucose avec l'augmentation de la pression à 28 MPa. De la même manière, lorsque la concentration augmentait (Figure 3-9), les taux de conversion de CO_2 et H_2 diminuaient. Cependant, la quantité de gaz produite augmente entre 20 et 25 MPa (de 0,39 à 0,52 mmol de H_2 , ou de 1,81 à 1,92 mol de H_2 par mol de glucose) et diminue légèrement à 28 MPa (0,49 mmol de H_2 ou bien 1,39 mol de H_2 par mol de glucose). Alors, contrairement aux observations relevées à la partie 3.2.3, la diminution nette du taux de conversion s'accompagne d'une faible diminution des quantités d'hydrogène et de dioxyde de carbone produites. En effet, à 25 MPa, CO_2 et H_2 sont produits à hauteur de 0,19 et 0,24 mmol tandis qu'à 28 MPa ils atteignent 0,16 et 0,22 mmol (CH_4 et C_2H_6 restant en quantité constante).

Kruse *et al.* [8] ont aussi observé que le nombre de mol de CO₂ et de H₂ diminuait en augmentant la pression sous leurs conditions opératoires (30-50 MPa). De même la quantité de CH₄ produite restait constante. Par contre, les auteurs ont obtenu une diminution de la quantité d'éthane. Les gammes de pression étudiées étant différentes, les auteurs expliquent ces changements de compositions par les propriétés intrinsèques de l'eau supercritique [22]. En effet, étant donné que la densité, la constante diélectrique, et le produit ionique de l'eau augmentent avec la pression, les réactions ioniques sont plus favorisées que les réactions radicalaires. Par exemple, la réaction d'hydrolyse est renforcée puisque la concentration d'ions (H⁺ ou OH⁻) augmente, ceci est la conséquence de la hausse du produit ionique de l'eau. L'eau est un bon agent de transfert d'énergie, il participe à l'étape de transfert d'énergie intermoléculaire via la collision entre les molécules. L'augmentation de densité permet d'augmenter la fréquence des collisions, de cette façon, la réaction est améliorée. Pourtant, l'eau, jouant aussi le rôle de solvant, peut agir aussi comme une barrière physique retardant la progression de la réaction chimique. La diffusion au sein de la solution peut être interrompue par la formation d'une « cage » de solvant autour des molécules de soluté (couche de solvant/d'hydratation). Cette cage peut jouer plusieurs rôles : empêcher la décomposition des molécules dans l'eau supercritique en maintenant les produits au sein de cette cage ou réduire la vitesse de réaction en isolant les molécules de réactif. Mais cette configuration favorise les réactions entre le solvant et le soluté, telles que l'hydrolyse et la réaction du « water gas shift ». L'augmentation de la densité (autrement dit l'augmentation de la pression) favorise la formation de la cage, par conséquent, la réaction du « water gas shift » est améliorée et la décomposition de substances organiques est inhibée [15], [23], [24]. Dans cette étude, la légère augmentation du rendement de H₂ de 20 à 25 MPa (Figure 3-14) indique une promotion de la réaction du « water gas shift » lors du passage de l'état sous critique à l'état supercritique à cette température. Cependant l'effet de concentration influence également la gazéification, c'est-à-dire la quantité de matière introduite dans le procédé discontinu pour atteindre le couple de température et pression fixé. En procédé continu, le comportement de la solution lors de la gazéification est légèrement différent, car le rendement de CO₂, H₂ et CH₄, C₂H₆ reste quasiment constant lorsque la pression du système augmente [15].

Les résultats précédents montrent que l'augmentation de la pression (dans une gamme de 20-25MPa) du système a une faible influence sur la gazéification globale de glucose et la composition de gaz, cependant une pression légèrement plus élevée (28 MPa) réduit les performances de gazéification à cause de l'effet de concentration.

Les gaz obtenus au cours de ce procédé de gazéification, au delà de l'intérêt représenté par leur contenu en H₂, ont un pouvoir calorifique inférieur global qui les rend intéressants pour une valorisation énergétique. Sans réaliser de bilan énergétique complet, le paragraphe suivant regroupe les résultats d'une évaluation énergétique du procédé au travers seulement du gaz produit.

3.2.6 Evaluation énergétique du gaz produit

A partir de la quantité de matière de chaque gaz obtenu et de leur pouvoir calorifique inférieur, une évaluation du pouvoir énergétique de chaque mélange gazeux obtenu a été réalisée (Eq.2-15). En comparant le pouvoir calorifique total du gaz obtenu à celui du glucose contenu dans la solution initiale, l'efficacité énergétique transformée simplifiée du procédé a été établie (Eq. 2-16).

Le Tableau 3-2 montre les pouvoirs calorifiques inférieurs des gaz permanents, ainsi que celui du glycérol et du glucose. Les calculs des pouvoirs calorifiques ont été réalisés pour l'ensemble des mélanges gazeux obtenus dans les expériences présentées précédemment, cependant ne seront montrés dans cette partie que quelques résultats les plus significatifs.

Pouvoir calorifique inférieur (kcal mol ⁻¹)							
C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	CO	glycérol	glucose
340,5	315,6	57,1	191,1	487,5	67,5	348,1	606,6

Tableau 3-2 : Valeurs des pouvoirs calorifiques inférieurs de quelques gaz, du glycérol et du glucose.

Influence du temps de réaction

L'exemple présenté à la Figure 3-15 reprend les résultats de l'étude paramétrique de l'influence du temps de réaction sur la gazéification d'une solution de glucose à 5% en masse réalisée en présence de K₂CO₃ 1%, à 600°C et sous 25 MPa (Figure 3-5). La Figure 3-15 montre le pouvoir calorifique de chacun des gaz composant le mélange gazeux ainsi que l'efficacité énergétique du mélange obtenu aux différents temps de réaction étudiés. Alors que la Figure 3-5 n'exprimait que le taux de conversion à la gazéification vis-à-vis de chaque gaz, le calcul du PCI apporté par chaque gaz et

respectivement du mélange prend en compte le bilan massique de gaz produits, tout en excluant la part de CO_2 , conformément à la définition donnée. La variation de l'efficacité énergétique et du PCI total du gaz produit augmentent respectivement de 0,21 à 0,58 et de 110 à 340 kcal par mol de glucose entre 5 et 120 min de temps de réaction. Le méthane apporte la plus importante contribution énergétique bien qu'il ne soit pas le gaz obtenu avec le meilleur rendement de production. Ceci s'explique par les valeurs de PCI de chacun des gaz. L'objectif premier de l'étude étant la production d'hydrogène, il apparaît que la capacité énergétique de l'hydrogène est quasiment stable entre 60 min et 120 min, alors le bénéfice en énergie pour une heure de réaction supplémentaire est moins rentable.

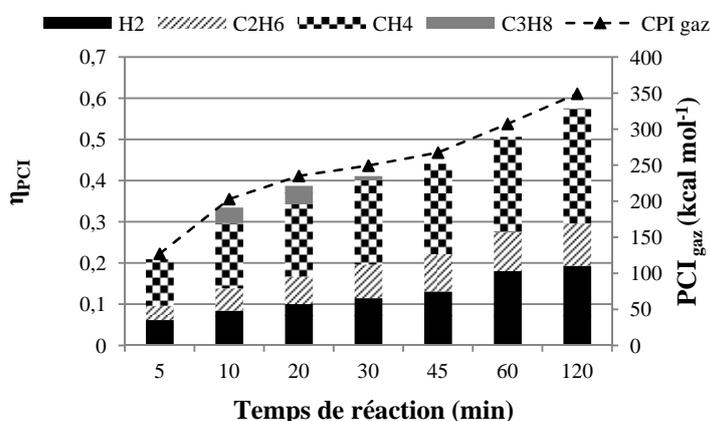


Figure 3-15 : Influence du temps de réaction sur l'efficacité énergétique et sur le PCI du gaz (600°C, 25 MPa, 5-120 min, [glucose]=5% en masse, $[\text{K}_2\text{CO}_3]$ =1 % en masse).

Le traitement de la Figure 3-15 en excluant la quantité de C_3H_8 du calcul du PCI total, est représenté à la Figure 3-16.

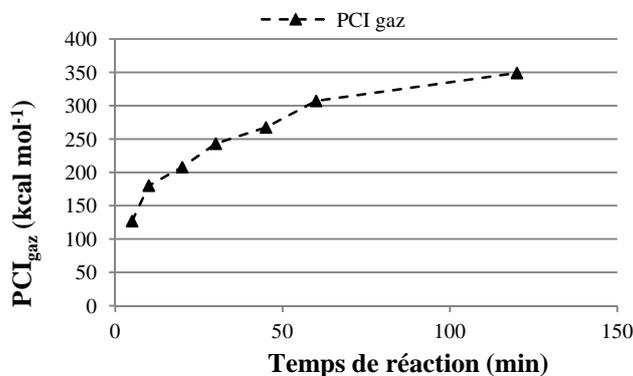


Figure 3-16 : Influence du temps de réaction sur le PCI du mélange gazeux exempt de C_3H_8 (600°C, 25 MPa, 5-120 min, [glucose]=5% en masse, $[\text{K}_2\text{CO}_3]$ =1 % en masse).

L'augmentation du PCI suit une augmentation logarithmique sur le domaine étudié. La présence de propane observé quantitativement seulement entre 10 et 30 minutes dans l'analyse des gaz conduit à une augmentation du PCI total. Le propane est aussi un gaz très intéressant du point de vue de son pouvoir énergétique, malgré sa faible quantité. De ce fait, dans un objectif de récupérer le gaz le plus énergétique possible, une étude plus approfondie des cinétiques dans ces temps de réactions serait nécessaire. D'après ces résultats, un temps de réaction relativement long permet d'améliorer la gazéification du glucose et de réduire la quantité de solide formé. Cependant, 60 min est un temps de réaction plus adéquat pour que la fraction molaire d'hydrogène soit favorable.

Influence de la température

La température de gazéification a elle aussi un effet important sur la capacité calorifique du gaz produit, comme présenté à la Figure 3-17 qui reprend les résultats de l'étude paramétrique présentée à la Figure 3-7. En effet, puisque les taux de conversion X_{CO_2} , X_{H_2} , X_{CH_4} , $X_{C_2H_6}$ augmentent quasiment linéairement avec la température (Figure 3-7), l'efficacité énergétique ($PCI_{gaz}/PCI_{glucose}$) augmente aussi quasi linéairement avec la température (Figure 3-17). L'écart à la linéarité observé à 500°C peut être dû à la présence de C_2H_4 dans le calcul du PCI total du gaz.

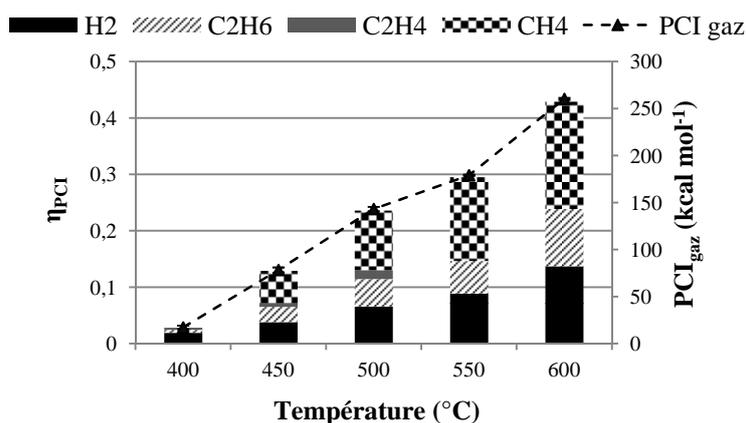


Figure 3-17 : Influence de la température sur l'efficacité énergétique et sur le PCI du gaz (25 MPa, 1 h, [glucose]=5% en masse, [K₂CO₃]=0,5% en masse).

La capacité calorifique du gaz produit à 600°C (260 kcal par mol de glucose) est 15,4 fois plus importante que celle du gaz produit à 400°C (17 kcal par mol de glucose). Les variations de la conversion et du PCI total du mélange gazeux en fonction de la

température de gazéification sont en adéquation avec la littérature [2], [15], [14]. Lee *et al.* [3] indiquent qu'à 750°C, X_c et η_{PCI} peuvent atteindre 99,7% et 1,135. La part énergétique de l'hydrogène est cette fois-ci encore inférieure à celle du méthane, mais les contributions respectives sont plus proches. Une température élevée favorise la gazéification du glucose et la production d'hydrogène, ceci peut s'expliquer par l'effet de la température sur la favorisation de la réaction radicalaire comme expliqué à la partie 1.4.4 traitant des propriétés de l'eau supercritique.

Influence de la concentration du catalyseur

L'influence de la concentration du catalyseur sur le rendement à la production des gaz a été présentée à la partie 3.2.4. Les rendements à la production d'hydrogène et de méthane augmentaient avec la concentration de catalyseur tandis que le rendement à la production de CO₂ diminuait. Ceci se traduit par l'obtention d'un mélange gazeux dont la capacité énergétique augmente avec la proportion de catalyseur. L'augmentation de 1 à 2% en masse de catalyseur permet d'augmenter de 307 à 332 kcal par mol de glucose le PCI du gaz produit. Dans l'objectif de produire le gaz le plus énergétique et non pas majoritairement de l'hydrogène, il serait intéressant d'augmenter encore la concentration de catalyseur afin de déterminer la limite du rendement à la gazéification.

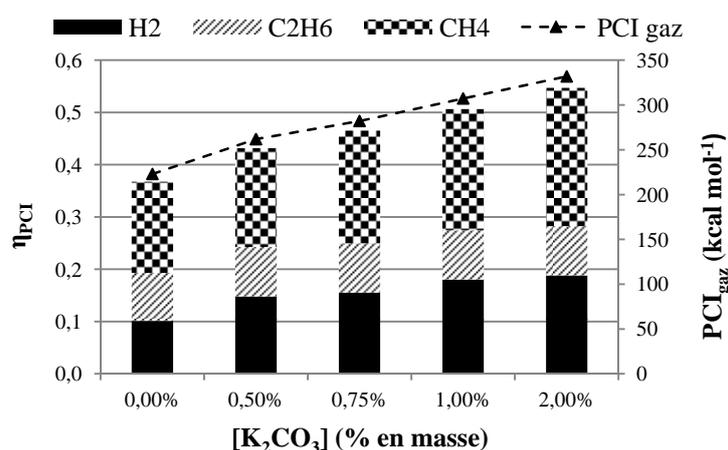


Figure 3-18 : Influence de la concentration de K₂CO₃ sur l'efficacité énergétique et le PCI du gaz (600°C, 25 MPa, 1 h, [glucose]=5% en masse, [K₂CO₃]=0-2% en masse).

3.2.7 Conclusions

L'étude des paramètres opératoires sur la production d'hydrogène à partir de solutions de glucose a montré que le rendement à la production de ce gaz augmente lorsque :

- Le temps de réaction augmente jusqu'à 60 min (puis il se stabilise à 120 min). Cependant, le Y_{H_2} reste faible dans les conditions étudiées : 1,9 mol de H_2 par mol de glucose à 60 min.
- La température augmente (de 400 à 600°C). Le Y_{H_2} augmente avec la température de 0,2 à 1,5 mol de H_2 par mol de glucose environ.
- La concentration de glucose diminue (de 20 à 5 % en masse), le Y_{H_2} maximal atteint 1,9 mol de H_2 par mol de glucose dans ces conditions.
- La concentration de catalyseur alcalin augmente (0-2% en masse). Le Y_{H_2} maximal atteint 2 mol de H_2 par mol de glucose environ.
- Lorsque la pression diminue (20-28 MPa). Le Y_{H_2} atteint un maximum de 1,9 mol de H_2 par mol de glucose à 25 MPa.

La fraction molaire de H_2 produit dans le gaz ne dépasse pas 38% dans le meilleur cas. L'optimisation de la production de H_2 par gazéification en eau supercritique du glucose et de la biomasse en général doit favoriser deux principaux indicateurs : la fraction molaire de H_2 dans le gaz résultant et le rendement global de gazéification.

Les résultats obtenus avec les réacteurs batch de petite échelle sont cohérents avec la littérature [25] ce qui valide le fonctionnement des réacteurs et les procédures utilisées. Cependant, les résultats de cette étude montrent que le monoxyde de carbone n'est obtenu qu'en faible quantité à la différence d'expériences menées dans les réacteurs continus [4], [26].

De manière globale, l'efficacité énergétique (telle que définie Eq 2-16) liée au gaz ne dépasse jamais 60% avec les conditions opératoires utilisées. Cependant le procédé produit aussi une phase liquide contenant des composés organiques (COT-CI) et une phase solide. Pour un bilan énergétique complet des produits issus du procédé, il faudrait pouvoir caractériser plus finement les compositions des phases liquides et solides. Une analyse rapide du solide formé est présentée dans le paragraphe suivant.

3.3 Caractérisation sommaire du solide issu du procédé de gazéification du glucose

Quelles que soient les conditions des expériences, une quantité plus ou moins importante de solide a été obtenue. Ce solide, de couleur noire, était fixé aux parois du réacteur, empêchant une mesure exacte de sa masse. Assimilable visuellement à un

charbon, il a été analysé selon deux techniques : la microscopie électronique à balayage afin de cartographier sa surface et l’analyse thermogravimétrique pour déterminer la quantité de matière thermosensible restante. Le Tableau 3-3 synthétise les analyses qui ont été effectuées et présentées dans cette partie.

Nom du solide	Conditions opératoires	MEBE	ATG
<u>1 h sans catalyseur GA</u>	Autoclave 500 mL, 450°C, 25 MPa, 5% en masse de glucose, 1 h, pas de K ₂ CO ₃ .	Figure 3-19, Figure 3-20, Figure 3-21	Figure 3-25
<u>1 h sans catalyseur MA</u>	Autoclave 5 mL, 450°C, 25 MPa, 5% en masse de glucose, 1 h, pas de K ₂ CO ₃ .	Oui, non montré	Figure 3-25, Figure 3-26, Figure 3-27
<u>30 min sans catalyseur</u>	Autoclave 5 mL, 450°C, 25 MPa, 5% en masse de glucose, 30 min, pas de K ₂ CO ₃ .	Figure 3-22, Figure 3-23	Figure 3-26
<u>1 h avec catalyseur</u>	Autoclave 5 mL, 450°C, 25 MPa, 5% en masse de glucose, 1 h, 1% en masse de K ₂ CO ₃ .	Figure 3-24	Figure 3-26, Figure 3-27

Tableau 3-3 : Valeurs des pouvoirs calorifiques inférieurs de quelques gaz, du glycérol et du glucose.

3.3.1 Topographie du solide (microscopie)

L’analyse microscopique des solides a été réalisée au MEBE (Microscope Electronique à Balayage Environnemental). Les images ont été obtenues selon la méthode de détection des électrons secondaires (GSE, gaseous secondary electrons) ou des électrons rétrodiffusés (BSE, back-scattering electrons). Le détecteur GSE permet d’accéder à des informations topographiques du fait de l’émission d’électrons issus d’une très faible profondeur de matière. Le détecteur BSE permet quant à lui de révéler des contrastes chimiques entre atomes de numéros atomiques assez différents en analysant des électrons issus d’une profondeur plus importante de la matière. Cette deuxième technique rend aussi les contrastes topographiques en profondeur plus intenses. Enfin, le détecteur EDS (energy dispersive spectroscopy) permet d’analyser les photons X issus des couches profondes et d’accéder à une analyse élémentaire.

Solide issu de la gazéification du glucose, réacteur 500 mL

La Figure 3-19 montre l’image du solide issu de la SCWG du glucose sans catalyseur analysé par MEBE.

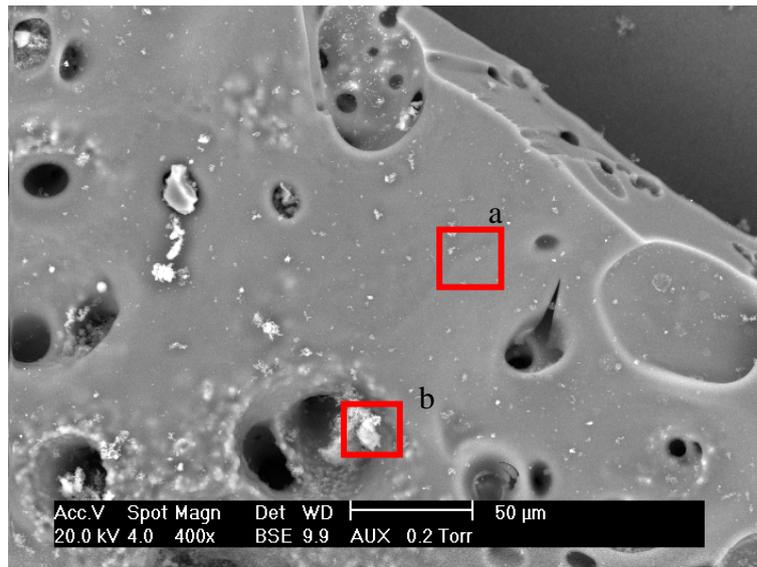


Figure 3-19 : Image du solide issu de la SCWG du glucose sans catalyseur (450°C, 25 MPa, 1 h, grand autoclave) analysé par MEBE (Echelle 50 µm).

La Figure 3-19 montre que le solide obtenu présente des parties lisses et des zones granulaires à l'échelle de l'observation. L'aspect lisse de la structure peut être dû à une vitrification de l'échantillon et/ou aux interfaces entre les phases qui se créent au cours du refroidissement. Les interfaces possibles sont : parois du réacteur/solide, solide/phase gaz, solide/phase liquide. L'expérience étant réalisée sans catalyseur, aucun sel alcalin ou métaux autres que ceux constituant les parois du réacteur ne peuvent être responsables de cet état de surface. L'expérience ayant été menée dans le réacteur batch de grande échelle, l'étape de refroidissement n'est pas suffisamment rapide pour être assimilée à une trempe. Le détecteur BSE montre que la couche lisse recouvre des solides plus particulières comme le démontre les zones autour des pores pour lesquelles des particules semblent être présentes en profondeur. L'analyse élémentaire (EDS) pour chacune des zones permettrait d'indiquer si le contraste observé est de nature chimique ou topographique. L'analyse révèle une composition massique uniforme à 92-93% de carbone et 7-8% d'oxygène, alors les contrastes observés sont d'origine topographique. Une analyse plus poussée des deux types de surface (zone encadrées en rouge) a cependant été réalisée.

Un agrandissement des zones encadrées est présenté Figure 3-20 (a) et Figure 3-20 (b). La surface d'apparence lisse ne présente pas de rugosité à ce grossissement et est parsemée de particules fines plus ou moins agglomérées alors que la zone d'apparence particulière est composée de fines particules. Une analyse élémentaire de ces deux

zones a conduit à la même conclusion que précédemment, à savoir que le solide est majoritairement composé de carbone (92-93% massique) et contient un peu d'oxygène (7-8% massique).

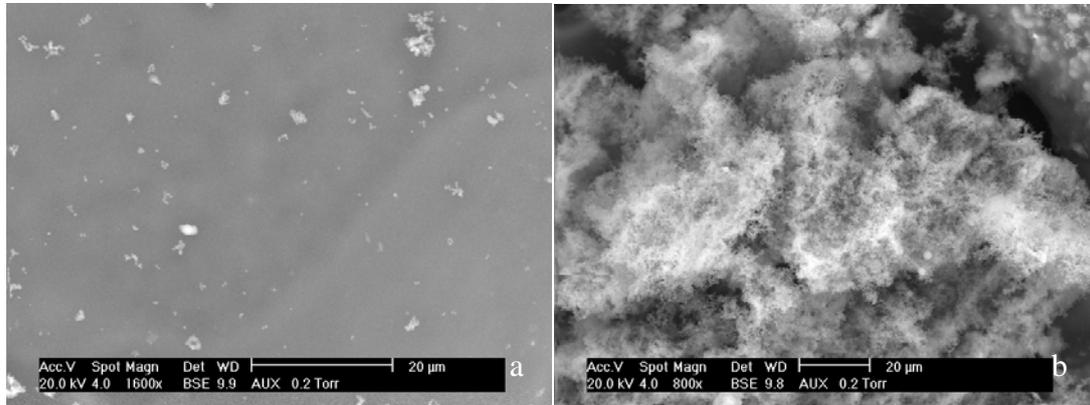


Figure 3-20 : Agrandissements des zones a (a) et b (b). Images obtenues par MEBE (Echelle 20 µm).

L'agrandissement de la Figure 3-20 (b) en Figure 3-21 a permis de mettre en évidence que cette zone est constituée de l'agglomération de particules sphériques dont la taille est en moyenne de l'ordre de 0,5 µm (Figure 3-21, arrière plan). Cependant, des particules sphériques de diamètre plus important (> 2µm) ont été observées (Figure 3-21, premier plan). L'analyse chimique ne dénote pas de différence de composition entre les particules sphériques de différentes tailles.

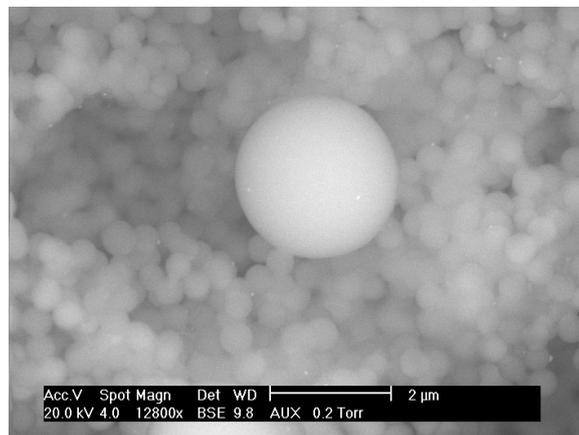


Figure 3-21 : Image du solide de la zone b analysé par MEBE (Echelle 2 µm).

Le solide obtenu dans le grand autoclave a été aussi analysé par DRX pour déterminer si une ou plusieurs phases cristallines constituaient la matrice carbonée. Ce solide a été choisi car la phase de trempe (pouvant donner lieu à des zones amorphes) était moins sévère qu'en utilisant les mini-autoclaves comme montré précédemment avec les analyses au MEBE. L'analyse a démontré que le solide était amorphe, aucune

phase cristalline de carbone n'a pu être mise en évidence avec suffisamment d'intensité pour être identifiée.

L'analyse microscopique d'un échantillon obtenu dans le réacteur de grande échelle sous 450°C, 25 MPa, 1 h avec une solution contenant 5% en masse de glucose a donc mis en évidence la production d'un solide fortement carboné. De plus, ce solide est constitué de nanoparticules de carbone et d'une surface de carbone lisse qui ne sont pas cristallines. Une analyse plus poussée de la quantité totale de solide ou bien du solide prélevé en solution ou sur les parois pourrait indiquer la provenance de ces surfaces lisses. La mise en place de ce type d'étude ne pourrait qualitativement pas être significative avec l'équipement (mini réacteurs) utilisé. Le choix a donc été fait d'utiliser les minis réacteurs pour comparer sommairement des solides obtenus pour 2 temps de réaction différents et des solides issus du traitement de solutions de glucose en présence ou absence de catalyseur.

Solide issu de la gazéification du glucose, réacteur petite échelle

Dans un premier temps, l'expérience a été menée sans catalyseur, selon les mêmes conditions de température, pression et concentration, mais pendant 30 min et dans un réacteur batch de petite échelle. Le processus dans le petit réacteur, non agité, ainsi que la vitesse de refroidissement sont différents du grand réacteur.

L'analyse générale du solide a montré la présence de zones lisses et de zones à forte concentration de particules, comme précédemment. La composition chimique du solide indique aussi que le carbone est l'élément largement majoritaire. Par contre, la Figure 3-22 montre que les particules de carbone obtenues sous ces conditions ne sont pas des billes parfaitement sphériques mais plutôt des grains fondus agglomérés comme du frittage. Il montre aussi que la taille des grains, qui pourraient être assimilables à des sphères, est inférieure à 0,3 μm en moyenne. Mais la distribution de taille des particules semble moins homogène qu'à la Figure 3-21 (arrière plan). La technologie et/ou le temps de réaction peuvent être à l'origine de cette différence. L'analyse d'un solide obtenu après 1 h de réaction dans les mini-autoclaves avait démontré des particules de taille et de forme identiques à celles présentées à la Figure 3-22. La taille des particules semblait aussi en moyenne plus élevée. Il semblerait donc que la morphologie des particules de carbone obtenues soit liée à la technologie

du réacteur et non au temps de réaction. En effet, les réacteurs de petite échelle permettent de réaliser une trempe au moment du refroidissement alors que dans le grand autoclave le refroidissement est plus lent et plus homogène. Les phénomènes de trempe étant souvent à l'origine de la vitrification d'échantillons, ils pourraient expliquer la non sphéricité et les zones lisses observées (Figure 3-22, Figure 3-23).

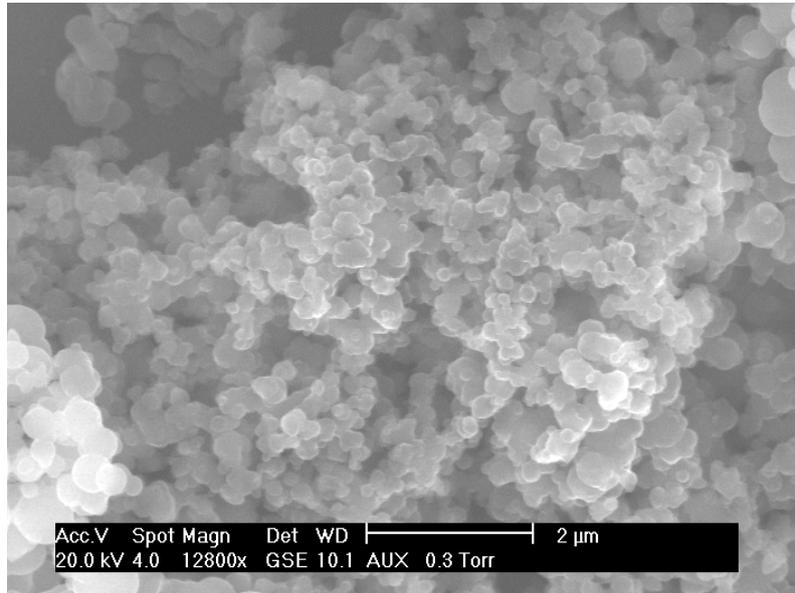


Figure 3-22 : Image du solide issu de la SCWG du glucose sans catalyseur (450°C, 25 MPa, 30 min, mini autoclave) analysé par MEBE (Echelle 2 μm).

En effet, la Figure 3-23 (a) montre que l'échantillon à 30 minutes de réaction sans catalyseur présente un feuillet vitrifié au milieu d'une zone dense de nanoparticules. Un agrandissement du feuillet (Figure 3-23 (b)) dénote à cette échelle que la plaque semble provenir de la fusion de plusieurs particules.

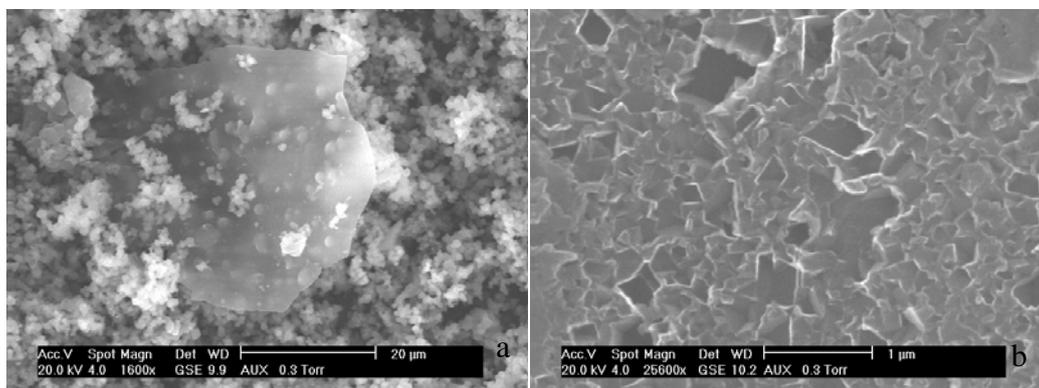


Figure 3-23 : Image de solide analysé par MEB : échelle 20 μm (a) et échelle 1 μm (b).

Les analyses réalisées au MEBE indiquent que le solide obtenu est riche en carbone. Par contre, il semble délicat de conclure sur la répartition quantitative des zones lisses

et granulaires ou de relier simplement les caractéristiques des particules de carbone aux conditions expérimentales. Un programme de recherche spécifiquement conçu pourrait contribuer à l'éclaircissement des phénomènes observés.

D'un point de vue macroscopique, la présence de catalyseur diminue la formation de solides au cours de la réaction de gazéification du glucose. D'un point de vue microscopique, le solide obtenu après 1 h de réaction en présence de catalyseur (450°C, 25 MPa, 5% en masse de glucose) a été analysé. La Figure 3-24 montre que le solide formé est composé de zones lisses et particulières (Figure 3-24 (a)) et que les nanoparticules (Figure 3-24 (b)) ont un diamètre de 1 µm en moyenne (mais une forte disparité) et sont constituées à plus de 90% de carbone.

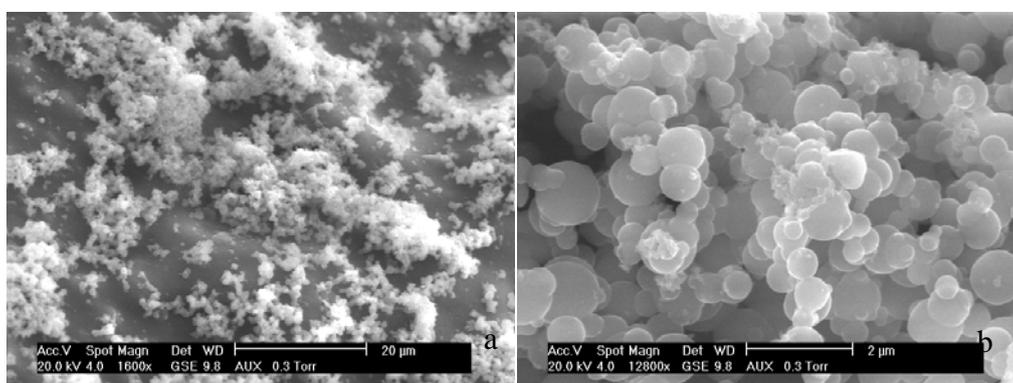


Figure 3-24 : Photographie MEBE du solide formé par la gazéification de glucose en présence de catalyseur à différentes échelles 20 µm (a) et 2 µm (b). (450°C, 25 MPa, 1h, mini autoclaves).

Comme précédemment, il est délicat de conclure précisément de l'effet du catalyseur sur la morphologie des particules, car les échantillons observés au MEBE avec ou sans catalyseur ne permettent pas de dégager de différences flagrantes concernant la morphologie du solide. Peut être que le catalyseur agit sur la quantité mais pas sur la morphologie. Cependant, si les zones lisses qui semblent vitrifiées sont suffisamment représentatives de l'échantillon, une analyse thermique aide à en déterminer la proportion.

3.3.2 Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée pour les échantillons solides issus des réacteurs de petite échelle et du grand autoclave. L'analyse ATG a été réalisée sous flux d'azote et à une vitesse de montée en température de 5°C min⁻¹ entre la température ambiante et 800°C. Les solides ont été récupérés en fin de réaction en évitant de gratter les parois de manière à ne pas introduire de métaux dans l'échantillon. La quantité de solide analysée correspond à environ 15 mg, ce qui

correspond à peu près à l'intégralité du solide produit par les mini-autoclaves (10 réacteurs avec catalyseur, 5 réacteurs sans catalyseur). Pour le grand réacteur, les analyses ont été reproduites 3 fois afin de vérifier l'homogénéité des échantillons.

Effet de la technologie du réacteur (agité ou non)

Tout d'abord, les pertes de masse des échantillons obtenus à 450°C, 25 MPa et 5% en masse de glucose pendant un traitement de 1 h sans catalyseur ont été comparées. Les profils d'ATG sont représentés à la Figure 3-25.

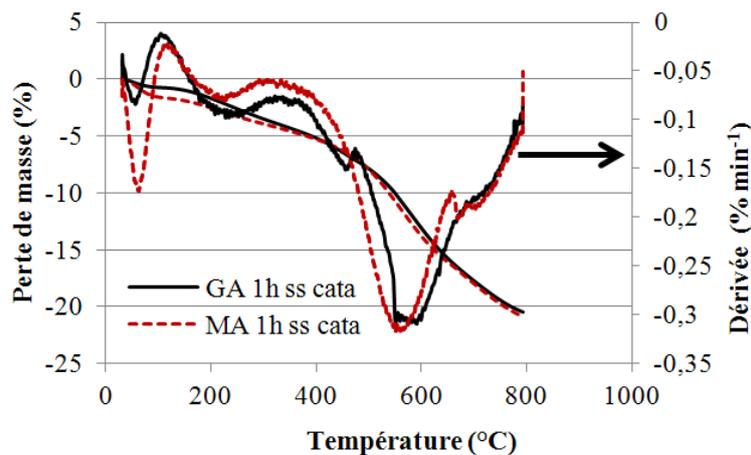


Figure 3-25 : Profil de pertes de masse et dérivées de la perte de masse en fonction de la température, réalisées sur les solides issus de la gazéification du glucose en eau supercritique dans le grand autoclave (GA) et dans les mini-autoclaves (ma) (450°C, 25 MPa, 1 h, 5% en masse de glucose, sans catalyseur).

La première perte de masse observée, pour les deux solides, correspond à la déshydratation de l'échantillon. Cette valeur de perte de masse est différente entre les échantillons, cela pouvant provenir soit d'un séchage moins achevé dans le cas du solide obtenu en mini-autoclaves, soit d'une structure différente qui emprisonne plus ou moins l'eau. Une autre raison pourrait expliquer cette différence si par exemple la phase liquide emprisonnée contenait des molécules organiques telles que des alcools dont les températures d'évaporation sont proches de celle de l'eau. Cependant, l'analyse des dérivées de la perte de masse indiquent que les pics correspondant à cette première perte de masse sont centrés sur la même température. Il semble donc que cette explication ne soit pas envisageable. Au delà de 115°C, les profils de perte de masse des échantillons ne sont pas identiques mais cependant très proches. A nouveau, l'analyse des dérivées le confirme puisque les pics sont obtenus dans les mêmes zones de température. Cette proximité des profils indique que les molécules composant les solides sont de même nature ou à minima se décomposent aux mêmes

températures. Les solides issus des deux technologies de réacteurs discontinus contiennent des quantités de matières thermosensibles à peu près comparables et la dégradation de ces molécules intervient dans les mêmes gammes de température.

Analyses de solides obtenus par gazéification dans les mini-autoclaves

A présent, les solides obtenus par gazéification d'une solution de glucose à 5% en masse sous 450°C, 25 MPa sont comparés. Pour les essais en absence de catalyseur, les temps de réaction ont été de 30 et 60 min tandis que pour la gazéification en présence de catalyseur, le temps de réaction était de 60 min. La Figure 3-26 montre le profil de perte de masse en fonction de la température pour ces 3 échantillons.

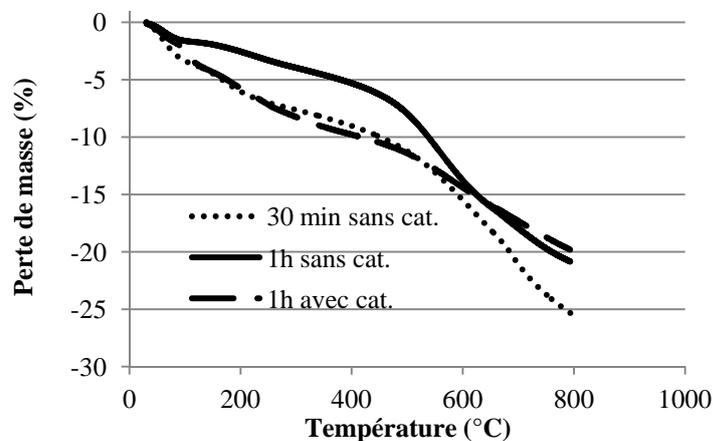


Figure 3-26 : Profil de pertes de masse en fonction de la température, réalisées sur les solides issus de la gazéification du glucose en eau supercritique dans les mini-autoclaves (450°C, 25 MPa, 5% en masse de glucose, sans catalyseur pendant 30 min et 1h ou avec catalyseur pendant 1h).

Effet du temps de réaction

L'effet du temps de réaction sur la dégradation thermique du solide est obtenu en comparant la courbe en trait plein et la courbe en pointillés de la Figure 3-26. Globalement la perte de masse de l'échantillon obtenu après 30 min de gazéification a une perte de masse plus élevée que l'échantillon obtenu après 1 h de réaction. Cependant l'écart à 800°C ne représente que 4% alors que le décalage obtenu pour la déshydratation de l'eau à 100°C représente près de 2%. Ce faible écart semble indiquer que la quantité (en masse) de matière organique décomposable entre 100 et 800°C est à peu près identique. Par contre dans cette zone, les profils de perte de masse sont très différents. Notamment entre 200 et 500°C, un écart de près de 5% est noté entre les 2 courbes. Ceci indique que les composés se dégradant entre 200 et

500°C représentent une masse importante dans le solide issu du traitement pendant 30 min. Par contre, la masse de composés organiques se décomposant entre 500 et 800°C est plus élevée pour le solide obtenu après 1 h de gazéification. Donc, l'augmentation du temps de réaction conduit à la production d'un solide contenant des matières organiques plus stables qui se dégradent thermiquement à des températures de plus en plus élevées et en particulier à des températures supérieures à la température de gazéification (qui était de 450°C).

Effet du catalyseur

La Figure 3-26 montre les profils des pertes de masse et la Figure 3-27 montre les profils de la dérivée des pertes de masses obtenues avec les solides issus de la gazéification du glucose en présence ou en absence de catalyseur (1 heure).

La perte de masse globale est supérieure en absence de catalyseur (un écart de 5% est observé entre 200 et 600°C). Cependant, pour une température inférieure à 150°C, la perte de masse du solide obtenue en présence de catalyseur semble se composer de 2 pertes de masse. Ceci est confirmé par l'analyse de la dérivée dans cette zone de température. En effet, la Figure 3-27 montre que la première perte de masse se situe à la même température pour les deux solides, mais une deuxième perte de masse apparaît pour le solide obtenu à partir de la solution avec catalyseur. Une analyse thermogravimétrique sous argon et à 25°C min⁻¹ avait été réalisée par Meljac *et al.* [27] sur des fibres de carbone imprégnées de KOH. L'étude portait sur la possibilité d'obtenir du KHCO₃ à partir de la carbonatation de KOH sur des précurseurs acides carboxyliques. L'analyse d'ATG avait permis d'établir que des cristallites de KHCO₃ étaient déposés à la surface des fibres. De plus, cette analyse avait montré que la température de décomposition du KHCO₃ (158°C), avec les conditions opératoires testées, étaient supérieures aux données bibliographiques (120°C) en raison de la vitesse élevée de balayage en température. En tenant compte de ces résultats, il semble possible que la perte de masse observée à 120°C pour la solution avec catalyseur puisse être attribuée à du KHCO₃. D'un autre côté, les molécules de K₂CO₃ ou de KOH sont des sels fondus au delà de 800°C, ils n'affectent donc pas la variation de la masse dans la gamme de température étudiée.

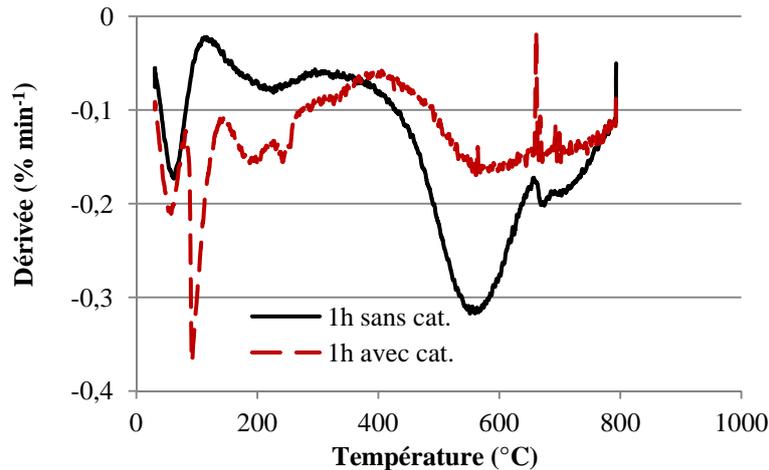


Figure 3-27 : Profil des dérivées des pertes de masse en fonction de la température, réalisées sur les solides issus de la gazéification du glucose en eau supercritique dans les mini-autoclaves (450°C, 25 MPa, 5% en masse de glucose, avec et sans catalyseur pendant 1 h).

Au delà de 150°C, alors que les pertes de masse globales semblent proches, la Figure 3-27 montre que les zones de dégradation thermique sont identiques, mais la quantité de matière est variable. En effet, entre 150 et 370°C, les pics de la dérivée tracée avec le solide issu de la gazéification avec catalyseur est plus important que celui du solide traité en absence de catalyseur. Par contre, entre 370 et 700°C, la perte de masse correspondant au solide en absence de catalyseur est plus importante. Ceci indique que les matières organiques produites au cours de la gazéification du glucose en présence de catalyseur se dégradent en majorité à température modérée (inférieure à la température de gazéification). Pour la solution en absence de catalyseur, c'est l'inverse. Ces données ne préfigurent pas de la quantité totale de solide récupérée pour l'ensemble des expériences, elles indiquent simplement le pourcentage massique de matière organique dégradée à une température inférieure à 800°C. Cependant, l'examen visuel avait indiqué que la quantité de solide formé diminuait en présence de catalyseur. Compte tenu que le solide issu de la gazéification du glucose avec catalyseur présente une proportion significative de la matière organique qui se décompose en dessous de la température de gazéification, la quantité totale de solide pourrait effectivement être amenée à diminuer si le temps de réaction est suffisamment long. Mais ces conclusions nécessiteraient d'être corroborées par des bilans matière, par une analyse ultime de la composition du solide et devraient être complétées par l'analyse ATG de solides à différents temps de réaction.

3.3.3 Conclusions

Cette analyse sommaire du solide avait pour objectifs de déterminer le type de structure du solide et ses propriétés thermiques. Les solides analysés présentent des surfaces lisses et granulaires, quels que soient les paramètres opératoires étudiés (temps de réaction, catalyseur ou non, technologie de réacteur). Dans tous les cas, des particules de carbone plus ou moins sphériques et de diamètre de l'ordre du micromètre ont été observées. Le solide refroidi sous conditions ménagées n'a pas démontré de structure cristalline. L'analyse thermogravimétrique a indiqué que les solides issus de la gazéification en présence de catalyseur sembleraient contenir du KHCO_3 et des molécules organiques dont la dégradation thermique intervient majoritairement avant 450°C (température de gazéification). En absence de catalyseur, les solides formés par gazéification se décomposent majoritairement à des températures situées au dessus de la température de gazéification (molécules plateformes). Les molécules organiques constituant le solide sembleraient être de moins en moins thermosensibles lorsque le temps de réaction augmente. Enfin, l'analyse d'ATG ne permet pas de discriminer les propriétés de décomposition thermique du solide par les caractéristiques des deux processus.

3.4 Conclusions globales

Dans ce chapitre, une étude concernant la production d'hydrogène à partir de solutions synthétiques de molécules modèles (glucose) dans un équipement batch a été étudiée.

L'analyse de la phase liquide, notamment la mesure de la concentration du glucose en solution au cours d'expériences de SCWG, a montré que : pour des vitesses de chauffe de l'ordre de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ou moins, le glucose contenu dans le réacteur batch agité est totalement transformé avant l'atteinte des conditions supercritiques dans le système.

L'étude des paramètres opératoires sur la performance de la SCWG a montré que le rendement à la production de ce gaz augmente lorsque :

- Le temps de réaction augmente jusqu'à 60 min (puis il se stabilise à 120 min). Cependant, le Y_{H_2} reste faible dans les conditions étudiées : 1,9 mol de H_2 par mol de glucose à 60 min ;

- La température augmente (de 400 à 600°C). Le Y_{H_2} augmente avec la température de 0,2 à 1,5 mol de H_2 par mol de glucose environ ;
- La concentration de glucose diminue (de 20 à 5 % en masse). Le Y_{H_2} maximal atteint 1,9 mol de H_2 par mol de glucose dans ces conditions ;
- La concentration de catalyseur alcalin augmente (0-2% en masse). Le Y_{H_2} maximal atteint 2 mol de H_2 par mol de glucose environ ;
- Lorsque la pression diminue (20-28 MPa). Le Y_{H_2} atteint un maximum de 1,9 mol de H_2 par mol de glucose à 25 MPa.

Les résultats obtenus avec les réacteurs batch de petite échelle sont cohérents avec la littérature ce qui valide le fonctionnement des réacteurs et les procédures utilisées.

L'analyse structurale du solide formé a montré que les solides analysés présentent des surfaces lisses et granulaires. Des particules de carbone plus ou moins sphériques et de diamètre de l'ordre du micromètre ont été observées. Le solide refroidi sous conditions ménagées n'a pas démontré de structure cristalline. L'analyse thermogravimétrique a indiqué que les solides issus de la gazéification en présence de catalyseur sembleraient contenir du $KHCO_3$ et des molécules organiques dont la dégradation thermique intervient majoritairement avant 450°C (température de gazéification). Les molécules organiques constituant le solide sembleraient être de moins en moins thermosensibles lorsque le temps de réaction augmente. Enfin, l'analyse d'ATG ne permet pas de discriminer les propriétés de décomposition thermique du solide par les caractéristiques des deux processus.

3.5 Références

- [1] P. Azadi, J. Otomo, H. Hatano, Y. Oshima, et R. Farnood, « Hydrogen production by catalytic near-critical water gasification and steam reforming of glucose », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, n° 8, p. 3406-3414, 2010.
- [2] X. H. Hao, L. J. Guo, X. Mao, X. M. Zhang, et X. J. Chen, « Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, n° 1, p. 55-64, 2003.
- [3] I. G. Lee, M. S. Kim, et S. K. Ihm, « Gasification of Glucose in Supercritical Water », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 41, n° 5, p. 1182-1188, 2002.
- [4] M. Watanabe, H. Inomata, et K. Arai, « Catalytic hydrogen generation from biomass (glucose and cellulose) with ZrO_2 in supercritical water », *Biomass and Bioenergy*, vol. 22, n° 5, p. 405-410, 2002.
- [5] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, et K. Arai, « Kinetics of

- Glucose Epimerization and Decomposition in Subcritical and Supercritical Water », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 36, n° 5, p. 1552-1558, 1997.
- [6] D. Klingler et H. Vogel, « Influence of process parameters on the hydrothermal decomposition and oxidation of glucose in sub- and supercritical water next term », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 55, n° 1, p. 259-270, 2010.
- [7] A. Sinag, A. Kruse, et V. Schwarzkopf, « Key Compounds of the Hydrolysis of Glucose in Supercritical Water in the Presence of K₂CO₃ », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42, n° 15, p. 3516-3521, 2003.
- [8] A. Kruse et A. Gawlik, « Biomass Conversion in Water at 330–410 °C and 30–50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42, n° 2, p. 267-279, 2003.
- [9] E. Weiss-Hortala, A. Kruse, C. Ceccarelli, et R. Barna, « Influence of phenol on glucose degradation during supercritical water gasification », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 53, n° Issues 1-3, p. 42-47, 2010.
- [10] A. Sinag, A. Kruse, et J. Rathert, « Influence of the Heating Rate and the Type of Catalyst on the Formation of Key Intermediates and on the Generation of Gases During Hydrolysis of Glucose in Supercritical Water in a Batch Reactor », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, n° 2, p. 502-508, 2004.
- [11] Z. Fang, R. L. Smith Jr., J. A. Kozinski, T. Minowa, et K. Arai, « Reaction of d-glucose in water at high temperatures (410°C) and pressures (180 MPa) for the production of dyes and nano-particles », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 56, n° 1, p. 41-47, 2011.
- [12] I. Dybkjaer, « Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas -- an overview of available processes », *Fuel Processing Technology*, vol. 42, n° 2-3, p. 85-107, 1995.
- [13] A. Kruse et E. Dinjus, « Hot compressed water as reaction medium and reactant: Properties and synthesis reactions », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 39, n° 3, p. 362-380, 2007.
- [14] A. Sinag, A. Kruse, « Influence of the Heating Rate and the Type of Catalyst on the Formation of Key Intermediates and on the Generation of Gases during Hydrolysis of Glucose in Supercritical Water in a Batch Reactor », *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 43, n° 2, p. 502-508, 2004.
- [15] S. R. A. Kersten, B. Potic, W. Prins, et W. P. M. Van Swaaij, « Gasification of Model Compounds and Wood in Hot Compressed Water », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, n° 12, p. 4169-4177, 2006.
- [16] W. Bühler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, et C. Mas, « Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 22, n° 1, p. 37-53, 2002.
- [17] E. WEISS, « Etude cinétique de la dégradation électrochimique de composés organiques sur l'anode de diamant dope au bore: application à la dépollution d'effluents aqueux », Université Paul Sabatier, TOULOUSE, 2006.
- [18] Y. Matsumura et al., « Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects », *Biomass and Bioenergy*, vol. 29, n° 4, p. 269-292, 2005.
- [19] P. Azadi, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, et R. Farnood, « Hydrothermal gasification of glucose using Raney nickel and homogeneous organometallic catalysts », *Fuel Processing Technology*, vol. 90, n° 1, p. 145-151, 2009.
- [20] H. Schmieder et al., « Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 17, n° 2, p. 145-153, 2000.
- [21] J. Yanik, S. Ebale, A. Kruse, M. Saglam, et M. Yüksel, « Biomass

gasification in supercritical water: II. Effect of catalyst », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, n° 17, p. 4520-4526, 2008.

[22] N. Akiya et P. E. Savage, « Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature Water », *Chemical Reviews*, vol. 102, n° 8, p. 2725-2750, 2002.

[23] Y. J. Lu, L. J. Guo, C. M. Ji, X. M. Zhang, X. H. Hao, et Q. H. Yan, « Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A parametric study », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, n° 7, p. 822-831, 2006.

[24] M. Mozaffarian, E. P. Deurwaarder, et S. R. A. Kersten, « “Green gas” (SNG) production by supercritical gasification of biomasse », U.S. Patent 268-03-04-02-0062004.

[25] D. Yu, M. Aihara, et M. J. Antal, « Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water », *Energy & Fuels*, vol. 7, n° 5, p. 574-577, 1993.

[26] A. J. Byrd, K. K. Pant, et R. B. Gupta, « Hydrogen Production from Glucose Using Ru/Al₂O₃ Catalyst in Supercritical Water », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, n° 11, p. 3574-3579, 2007.

[27] L. Meljac, L. Perier-Camby, et G. Thomas, « Calorimetric study of reactions occurring between impregnated activated fibres and hydrogen sulphide », *Carbon*, vol. 43, n° 7, p. 1407-1415, 2005.

Chapitre 4

Gazéification de la solution de glycérol en eau supercritique

Chapitre 4

Gazéification de la solution de glycérol en eau supercritique

Le glycérol est un sous produit de la réaction de transesterification conduisant au biodiesel [1] ce qui en fait une ressource abondante. Lorsque la valeur commerciale du glycérol est faible, la production d'hydrogène permet de revaloriser ce produit de faible bénéfice. Le glycérol est aussi l'élément structurant des triglycérides et donc de la biomasse lipidique. Par ailleurs, le choix du glycérol est justifié par l'émergence de nouvelles techniques de prétraitement de la biomasse lignocellulosique permettant la solubilisation de la lignine et des hémicelluloses dans une solution alcaline de glycérol [2], [3].

Dans cette partie, une étude expérimentale concernant la dégradation et la gazéification des solutions modèles de glycérol en eau supercritique est présentée. Les expériences sont conduites en utilisant trois échelles de réacteurs et ceci dans des objectifs différents :

- Les mini-réacteurs de 5 mL : influence de la température, de la nature et de la concentration du catalyseur, pression, de la concentration de glycérol et du temps de réaction ;
- Le grand réacteur de 500 mL : étude de la dégradation du glycérol au cours de la montée en température, de l'influence de la puissance de chauffe du réacteur et de la vitesse d'agitation ;
- Le réacteur continu de 100 mL : comparaison des performances de gazéification entre les procédés continus et discontinus, étude de la faisabilité d'extrapolation.

Le Tableau 4-1 présente le plan d'expérience sur la gazéification de glycérol.

Type d'étude	Variables	Valeurs	Paramètres fixés
Décomposition du glycérol	T	120-450°C	[glycérol] : 5% en masse (0,54 mol L ⁻¹), [K ₂ CO ₃] : 0 ou 1% en masse (0 ou 0,08 mol L ⁻¹)
Influence de la température	T	450, 500, 525, 550, 600°C	P : 25 MPa, t: 60 min, [glycérol] : 5% en masse (0,54 mol L ⁻¹), [K ₂ CO ₃] : 0,5% en masse (0,04 mol L ⁻¹)
Influence de la Pression	P	20, 25, 28 MPa	T : 525°C, t: 60 min, [glycérol] : 5% en masse (0,54 mol L ⁻¹), [K ₂ CO ₃] : 1,5% en masse (0,11 mol L ⁻¹)
Influence de la concentration du catalyseur	[K ₂ CO ₃]	0 ; 0,37 ; 0,5 ; 0,75 ; 1,5% en masse (0 ; 0,03 ; 0,04 ; 0,05 ; 0,11 mol L ⁻¹)	T : 450, 500, 525, 600°C, P : 25 MPa, t: 60 min, [glycérol] : 5% en masse (0,54 mol L ⁻¹)
Influence de la concentration du glycérol	[glycérol]	5 ; 9 ; 19 ; 23 ; 32% en masse (0,5 ; 1 ; 2 ; 2,5 ; 3,5 mol L ⁻¹)	T : 525°C, P : 25 MPa, t: 60 min, [glycérol]/[K ₂ CO ₃] : 5 en mol
Influence du temps de réaction	t	3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120 min	T : 525°C, P : 25 MPa, [glycérol] : 5% en masse (0,54 mol L ⁻¹), [K ₂ CO ₃] : 1,5% en masse (0,11 mol L ⁻¹)
Influence de la vitesse d'agitation	Vitesse d'agitation	500, 1000, 1500 tour min ⁻¹	T : 450°C, P : 25 MPa, t: 60 min, [glycérol] : 5% en masse (0,54 mol L ⁻¹), [K ₂ CO ₃] : 1,5% en masse (0,11 mol L ⁻¹)
Influence du temps de chauffe	Temps de chauffe	45, 180 min	T : 450°C, P : 25 MPa, [glycérol] : 5% en masse (0,54 mol L ⁻¹), [K ₂ CO ₃] : 1,5% en masse (0,11 mol L ⁻¹), agitation: 1500 tour min ⁻¹
Influence de la nature du catalyseur	K ₂ CO ₃ , NaOH	K ₂ CO ₃ : 1,5% en masse (0,11 mol L ⁻¹), NaOH : 1,5% et 0,4% en masse (0,37 et 0,1 mol L ⁻¹)	T : 450°C, P : 25 MPa, [glycérol] : 5% en masse (0,54 mol L ⁻¹), agitation: 1500 tour min ⁻¹ , 500 mL h ⁻¹

Tableau 4-1 : Le plan d'expérience sur la gazéification de glycérol en eau supercritique.

4.1 Analyse de la phase liquide

Des études ont montré que la conversion de glycérol augmente rapidement lors de réactions menées en eau supercritique dans des réacteurs continus [4]. May *et al.* [4] indiquent que la conversion complète de glycérol peut être réalisée au bout de 8 secondes dans un procédé continu à 550°C et 35 MPa en présence de Ru/ZrO₂ comme catalyseur. Les produits liquides principaux de la dégradation de glycérol sont l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, l'acroléine, l'hydroxyacétone, le méthanol, le formaldéhyde...[4], [5], [6], [7]

Comme le procédé de gazéification est discontinu, un temps de chauffe est nécessaire et non négligeable. Donc, la dégradation du glycérol peut se produire déjà pendant la phase de montée en température. Afin d'étudier l'influence du catalyseur (K₂CO₃) sur la dégradation du glycérol au cours de la phase de montée en température, deux expériences ont été menées dans l'autoclave de 500 mL contenant une solution de glycérol à 10% en masse (1086 mmol L⁻¹) en présence ou non de catalyseur. Tous les 20°C, entre 120°C et 450°C, un échantillon liquide est prélevé et analysé. La concentration de glycérol est quantifiée par RMN. L'identification des autres composés est réalisée par CPG. L'analyse plus globale de la solution est complétée par des mesures d'ATG et de COT. Le profil de montée en température et en pression en fonction du temps est présenté à la Figure 4-1.

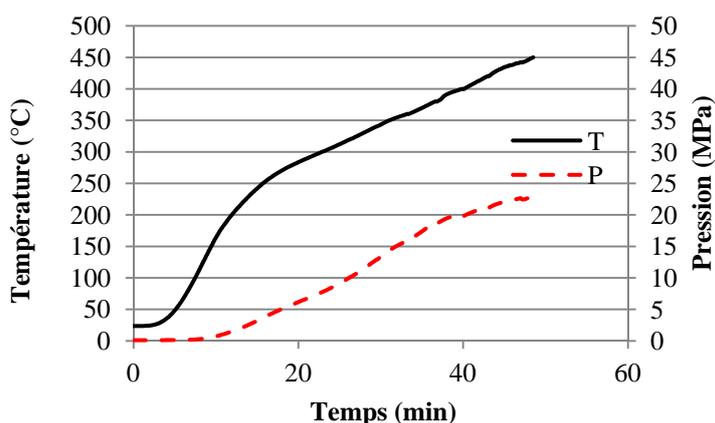


Figure 4-1 : Profil de montée en température et de variation de la pression en fonction du temps.

La phase de montée en température présuppose que des réactions peuvent être initiées et la pression peut modifier le profil de dégradation thermique. La mesure du glycérol et de quelques intermédiaires réactionnels permet alors de déterminer une

composition approximative de la solution lorsqu'elle atteint « le temps 0 » de la réaction de gazéification en eau supercritique.

4.1.1 Dégradation thermique du glycérol à pression atmosphérique

La sensibilité thermique du glycérol à pression atmosphérique a été étudiée sous atmosphère inerte par ATG-DSC. En effet, le glycérol, sous pression atmosphérique, se décompose thermiquement à partir de 170°C et son point d'ébullition se trouve à 290°C. Une première série de thermogrammes a été réalisée sous azote à la vitesse de 5°C min⁻¹ jusqu'à 350°C. La perte de masse observée entre 160 et 350°C avec une solution de glycérol à 20% en masse dans l'eau était très reproductible et égale à 20±1%. Cependant, l'utilisation d'une solution de glycérol en présence de catalyseur a démontré une valeur inférieure de la perte de masse. De ce fait, le programme de montée en température a dû être optimisé. Une vitesse de montée en température plus lente (1°C min⁻¹) jusqu'à 320°C a été finalement choisie pour l'étude.

Tout d'abord, plusieurs solutions contenant du glycérol à 5, 10 et 20% en masse ont été étudiées en ATG-DSC. Les pertes de masse relevées étaient parfaitement en accord, à 0,5% près, avec la masse de glycérol utilisée pour préparer la solution. Des solutions contenant du glycérol et le catalyseur K₂CO₃ ont été étudiées selon le même programme. La Figure 4-2 montre les pertes de masse (%) et la dérivée de la perte de masse (% min⁻¹) des solutions de glycérol à 10% en masse en présence ou non de catalyseur. La concentration de catalyseur est toujours choisie égale à 1% en masse. La précision de la technique ne permet pas de considérer que les profils de perte de masse (traits pleins) sont différents jusqu'à 100°C. En effet, cette première perte de masse correspond à l'évaporation de l'eau. L'eau est en grande quantité, 79 et 80% en masse, ce qui explique que les courbes ne soient pas parfaitement superposables. Une deuxième perte de masse est observable sur les deux courbes au delà de 130°C. La décomposition et/ou évaporation de composés débute à une température inférieure à la température de décomposition attendue (170°C). Cette température de 120-130°C a été aussi retrouvée par Dou *et al.* [8]. De plus, les auteurs avaient montré que la présence d'eau ou de méthanol catalysait la pyrolyse du glycérol brut à partir de 200°C. Dans la zone de température comprise entre 130 et 230°C, les profils de perte de masse ne sont pas identiques. La perte de masse de la solution sans catalyseur semble se terminer assez nettement avant 200°C. Ceci est corroboré par la dérivée de la perte de masse (pointillés) qui redevient nulle brutalement à 190°C. La dérivée de

la perte de masse tracée pour la solution avec catalyseur présente une forme parabolique étendue jusqu'à 230°C avec un extremum situé aux alentours de 190°C.

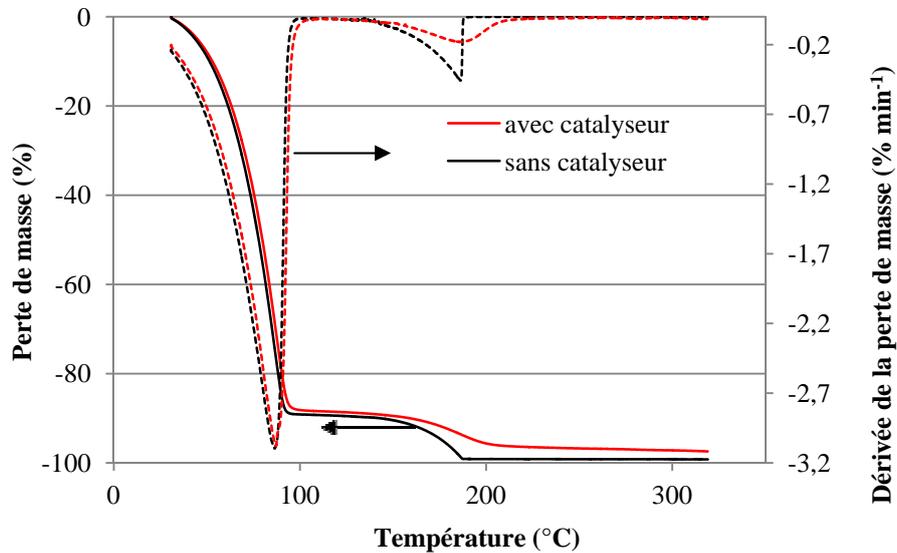


Figure 4-2 : Perte de masse (trait plein) et dérivée de la perte de masse (pointillés) pour des solutions de glycérol avec et sans catalyseur. Glycérol : 10% en masse, catalyseur 1% en masse. ATG-DSC sous azote, stabilisation 120 s à 30°C puis 1°C min⁻¹, creuset en aluminium.

La présence du catalyseur semble donc modifier le comportement thermique du mélange. En effet, des solutions de concentration variable en glycérol ont été analysées et les profils observés ont été reproductibles (de 5 à 30% en masse de glycérol avec ou sans catalyseur). La valeur de la perte de masse relevée était aussi systématiquement inférieure à la valeur théoriquement attendue en présence de catalyseur. Il semble donc que la présence de catalyseur perturbe le système lorsque la température augmente. La Figure 4-3 présente la perte de masse totale relevée lors de l'analyse de solutions de glycérol en présence de catalyseur, entre 130 et 230°C, en fonction de la composition de la solution. Les solutions ont été choisies avec une concentration variable allant de 5 à 30% en masse. La concentration de catalyseur était fixée à 1% en masse. Pour toutes les analyses, une valeur de perte de masse relevée était inférieure à la valeur théorique cependant, comme le montre la Figure 4-3, une relation de proportionnalité a pu être établie. Le coefficient directeur de cette « droite d'étalonnage » est très proche de 1, c'est-à-dire la valeur obtenue si la solution ne contenait pas de catalyseur. Cette différence de quelques pourcents ainsi que le profil différent de la dérivée de la perte de masse porte à penser qu'une interaction entre le glycérol et le catalyseur apparaît, soit à température ambiante, soit ce comportement est lié à la température. Dou *et al.* [8] avaient étudié du glycérol pur

et du glycérol brut en ATG-IR et avaient montré des comportements thermiques différents. Cependant le glycérol n'avait pas été étudié en solution aqueuse mais directement à une concentration de 100%. Le glycérol brut quant à lui comportait des impuretés telles que l'eau et le méthanol qui modifiaient le profil de la perte de masse dans la zone proche de 100°C.

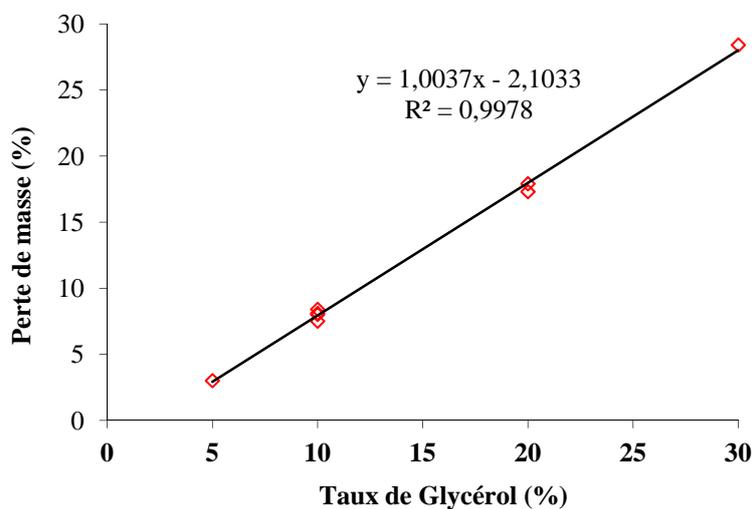


Figure 4-3 : Perte de masse totale à T=320°C en fonction de la composition en glycérol pour des solutions contenant du glycérol et du catalyseur à 1% en masse. ATG-DSC sous azote, stabilisation 120 s à 30°C puis 1°C min⁻¹ jusqu'à 320°C, creuset en aluminium.

Pour expliquer cette différence de profil entre les deux types de solutions, l'ATG a été couplée à un détecteur IR en vue de détecter des fonctions organiques différentes dans cette zone. Cependant, pour obtenir un flux suffisamment concentré en matières organiques volatilisées, le programme de montée en température devait atteindre une vitesse de 30°C min⁻¹. Les analyses n'ont pas permis d'identifier des fonctions organiques différentes entre les solutions avec et sans catalyseur dans cette zone de température.

Cette étude préalable a montré que le glycérol se décompose à des températures relativement basses (130-230°C) à pression atmosphérique. La réactivité du glycérol pendant la phase de montée en température dans l'autoclave ne pourra donc pas être négligée. La présence du catalyseur K₂CO₃ semble indiquer, qu'à pression atmosphérique, la décomposition thermique du glycérol s'étale sur une plage de température plus large qu'en absence de ce composé. Cependant, le catalyseur est choisi pour améliorer la réaction du « water gas shift » lorsque le système se trouve en état supercritique. Ces thermogrammes étant réalisés à pression atmosphérique, l'effet

du catalyseur ne peut être mesuré vis-à-vis de la dite réaction. Enfin, la présence de catalyseur ne permet pas de corrélérer de manière exacte la quantité de glycérol à la perte de masse, sauf en utilisant la courbe d'étalonnage précédemment présentée. Cette technique va cependant être utilisée pour évaluer la masse de matière organique présente dans les échantillons prélevés au cours de la montée en température.

4.1.2 Caractérisation globale du liquide

Lorsque les échantillons sont prélevés du milieu réactionnel, un refroidissement est opéré afin de condenser le mélange liquide vapeur qui est soutiré du milieu réactionnel. Afin de caractériser de manière globale le liquide au cours de la montée en température, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées et le carbone organique total a été mesuré. Les résultats sont essentiellement présentés pour la solution avec catalyseur qui sera majoritairement utilisée dans la suite de l'étude.

Analyses ATG au cours de la montée en température

La Figure 4-4 montre les valeurs de pertes de masse obtenues pour les échantillons prélevés à 120, 300 et 420°C au cours de la phase de montée en température d'une solution contenant initialement 10% en masse de glycérol et 1% en masse de K_2CO_3 . La courbe présente aussi la droite d'étalonnage établie précédemment avec des solutions de concentrations variables.

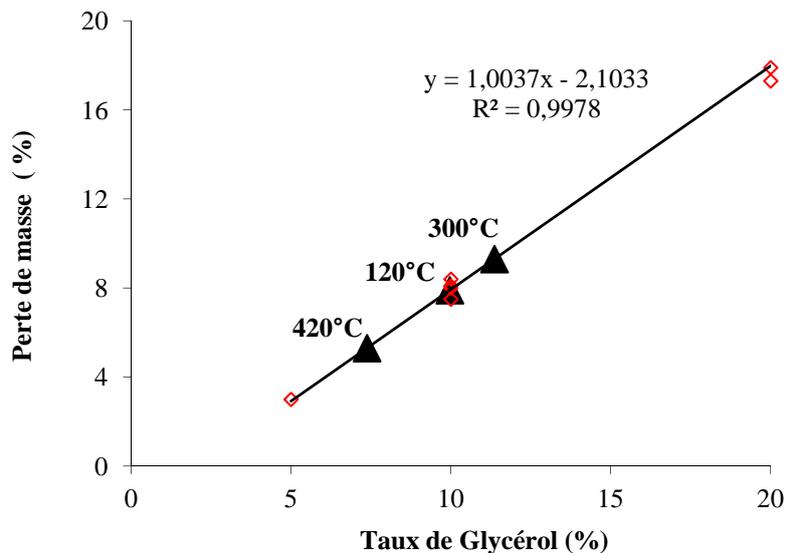


Figure 4-4 : Perte de masse pour les échantillons prélevés à 120, 300 et 420°C au cours de la montée en température. Les points sont placés sur la courbe corrélant la perte de masse à la concentration massique de glycérol en présence de 1% en glycérol. ATG-DSC sous azote, stabilisation 120 s à 30°C puis 1°C min^{-1} , creuset en aluminium.

Pour l'échantillon prélevé à 120°C, la valeur de la perte de masse correspond à un pourcentage massique équivalent en glycérol de 10%. Ceci implique que le glycérol contenu dans la solution n'a pas été dégradé ou bien que les produits de dégradation sont restés en phase liquide. Par contre, l'échantillon prélevé à 300°C présente une valeur de la perte de masse (11,3%) supérieure à la valeur maximale que l'on pourrait attendre puisqu'elle est supérieure à la valeur initiale. Ce phénomène peut s'expliquer de deux manières. Premièrement, le gain de masse peut provenir d'un enrichissement de la solution par des molécules organiques restées dans le réacteur. Ceci indiquerait alors que la procédure de nettoyage n'était pas rigoureusement achevée. Deuxièmement, il a été remarqué expérimentalement que pour les prélèvements à partir de 300°C le mélange liquide vapeur n'était que partiellement condensé dans le système de prélèvement. Il en résulte alors une concentration plus élevée de la solution en matières moins volatiles que l'eau ce qui est le cas pour le glycérol. Malgré les procédures de nettoyage effectuées, il n'est pas possible d'exclure le relargage de molécules organiques à partir du réacteur. Par contre, cet effet ne peut expliquer à lui seul le gain de masse important qui a été observé. Le phénomène de concentration est beaucoup plus probable. Pour cela des précautions supplémentaires doivent être prises pour le prélèvement des échantillons. Le choix a été fait de ne pas optimiser cette étape de prélèvement car d'une part, au delà du point critique le prélèvement n'a pas montré les mêmes problèmes de condensation partielle, et d'autre part la perte de masse obtenue à 420°C est de 7,3%. Cette valeur, même si elle est surestimée par effet de concentration, permet de s'assurer que la quantité de matière organique a diminué et donc que la réaction de dégradation du glycérol a été entamée avant d'atteindre la température cible de 450°C.

Pour la solution de glycérol préparée sans catalyseur, les échantillons prélevés ont aussi démontré une augmentation de la perte de masse entre 120 et 300°C puis une diminution à 420°C. Cependant l'écart observé entre les analyses à 120 et 420°C est bien plus faible (1% d'écart).

Ces résultats indiquent donc que le système de prélèvement est à améliorer et que le glycérol se transforme en molécules qui disparaissent de la phase liquide avant 420°C que ce soit avec ou sans catalyseur. Enfin, la présence de catalyseur permet de diminuer plus significativement la perte de masse totale en matières organiques dans la solution.

Les atomes de carbone et d'oxygène ont des masses atomiques proches, de ce fait la perte de masse totale ne permet pas de discriminer la composition de la solution. L'analyse du carbone organique total (COT) a alors été réalisée pour déterminer la part de carbone organique en solution.

Analyses COT au cours de la montée en température

La solution initiale a été préparée avec 10% en masse de glycérol. Le COT initial de cette solution est donc égal à $39,2 \text{ g L}^{-1}$. La mesure du COT a été réalisée pour chaque échantillon et comme pour les résultats d'ATG présentés précédemment, une augmentation du COT au delà de la valeur initiale a été relevée à 320, 340 et 360°C. Cependant à partir de 380°C, la valeur de COT de la solution avec catalyseur devient inférieure à 30 g L^{-1} et à 450°C elle atteint 21 g L^{-1} . Lorsque la température cible de 450°C est atteinte, un abattement de 46,5% du COT initial est obtenu. Ceci indique que près de 50% du glycérol initial a été transformé en carbone organique volatil et en carbone inorganique recouvré dans la phase vapeur ou liquide. L'échantillon prélevé après 15 min de réaction à 450°C ne présente plus que $10,5 \text{ g L}^{-1}$ de COT ce qui correspond à plus de 73% d'abattement du COT. Pour la solution sans catalyseur, les analyses de COT au cours de la montée en température présentent aussi une augmentation dans la zone 300-360°C mais ont démontré au maximum un abattement en COT de 40% après 15 min de réaction à 450°C. La mesure du COT, tout comme l'ATG indiquent que la masse de composés organiques récupérée dans la phase liquide est plus importante en l'absence de catalyseur. La réactivité du glycérol semblerait donc être plus faible en l'absence de catalyseur.

4.1.3 Analyse du glycérol

La concentration de glycérol a été mesurée par HPLC et par RMN-¹H. Par HPLC, le glycérol était repéré par son temps de rétention, selon la procédure décrite à la partie 2.3.3. Un étalonnage permettait alors d'effectuer la quantification. Malheureusement, la surface du pic donnait, entre 300 et 360°C, une valeur de concentration de glycérol supérieure à la valeur initiale. Comme pour les analyses réalisées en ATG et les mesures de COT, cette augmentation pouvait être liée à un phénomène de concentration de la solution. Cependant, il n'est pas exclu qu'un intermédiaire de la dégradation du glycérol puisse avoir le même temps de rétention que le glycérol. Le choix s'est alors porté sur la quantification du glycérol par la RMN. Cette technique

n'assure pas une précision suffisante (1%) pour envisager de corréler les valeurs de concentrations à un modèle cinétique, cependant elle permet de repérer précisément les différentes molécules dans une solution et donc d'estimer correctement l'effet de la phase de montée en température sur la transformation du glycérol. Les analyses RMN sur le proton ont été réalisées en utilisant un étalon interne et dans l'eau deutérée. Tout d'abord, les solutions mères, avec et sans catalyseur, ont été analysées et aucun déplacement chimique significatif n'a pu être relevé par la présence du catalyseur. La Figure 4-5 montre le tracé en RMN- ^1H de la solution initiale avec catalyseur. L'étalon interne (le TSP) a un déplacement chimique de 0 ppm et l'intégration du pic correspond à la concentration molaire de cet étalon dans le mélange. Dans la zone entre 3,5 et 4 ppm, les pics correspondent au glycérol. Le multiplet centré à 3,75 ppm correspond au fragment CH-OH et est utilisé pour la quantification du glycérol. Une concentration de 1,16 M est obtenue.

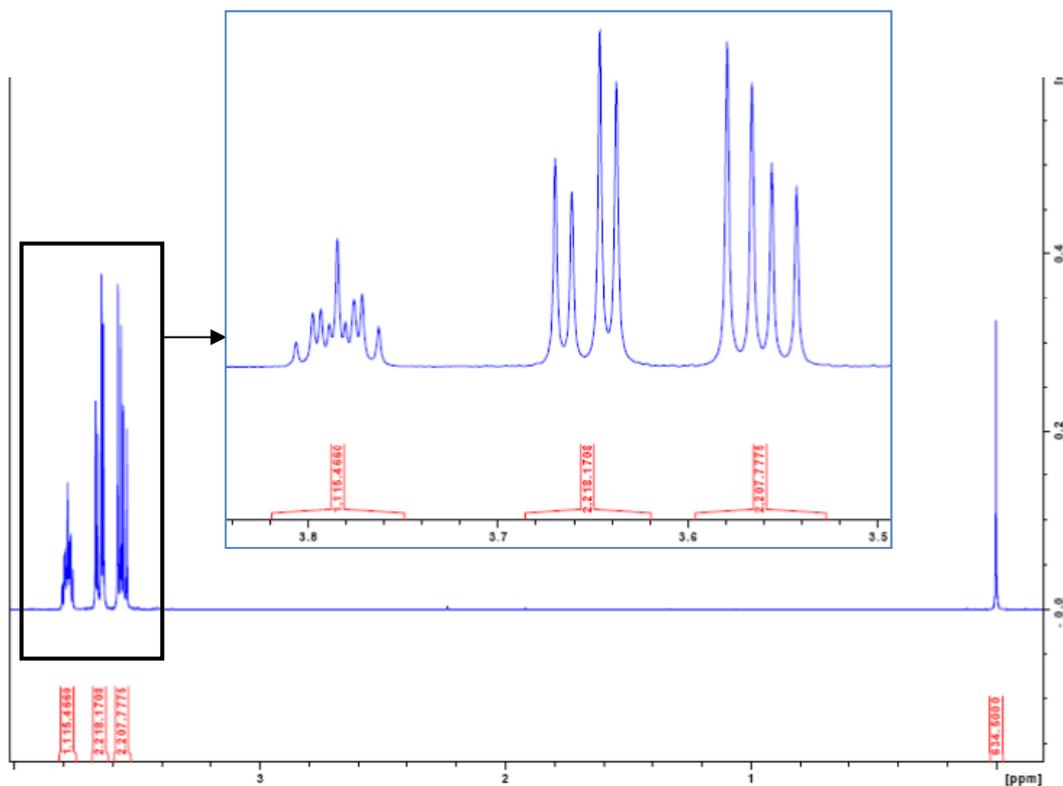


Figure 4-5 : Graphe de RMN- ^1H tracé pour une solution initiale de glycérol avec catalyseur en présence de l'étalon interne.

Les solutions initiales, de concentration $1,0875 \text{ mol L}^{-1}$, ont été quantifiées par RMN à $1,12$ et $1,11 \text{ mol L}^{-1}$ en présence et en absence de catalyseur. Les valeurs sont donc proches de la concentration théorique, et des essais de reproductibilité ont été réalisés

pour confirmer l'utilisation de cette méthode. Le Tableau 4-2 présente la concentration en glycérol déterminée par RMN-¹H au cours de la phase de montée en température jusqu'à 450°C et après 15 min de réaction à cette température, pour la solution avec catalyseur.

Echantillon	[Glycérol] (mol L ⁻¹)	Abattement (%)
Solution initiale	1,12	0
120°C avec catalyseur	1,12	0
300°C avec catalyseur	1,44	-
380°C avec catalyseur	0,75	33
420°C avec catalyseur	0,64	42
450°C avec catalyseur	0,09	92
450°C avec cata + 15 min	0,03	97

Tableau 4-2: Concentration du glycérol pour quelques échantillons prélevés au cours de la montée en température. Quantification réalisée en RMN-¹H avec étalon interne. Solution initiale à 1,0875 mol L⁻¹ de glycérol en présence de catalyseur.

Le phénomène de concentration, sur le contenu en glycérol est à nouveau visible par la méthode de RMN. Cependant, cette technique montre que la concentration de glycérol diminue fortement à partir de 420°C, puisque 42% du glycérol initial a disparu de la solution. Lorsque la température de 450°C est atteinte, il reste moins de 10% de la concentration initiale en glycérol. La Figure 4-6 montre la superposition des graphes obtenus avec les échantillons prélevés à 120 et à 450°C.

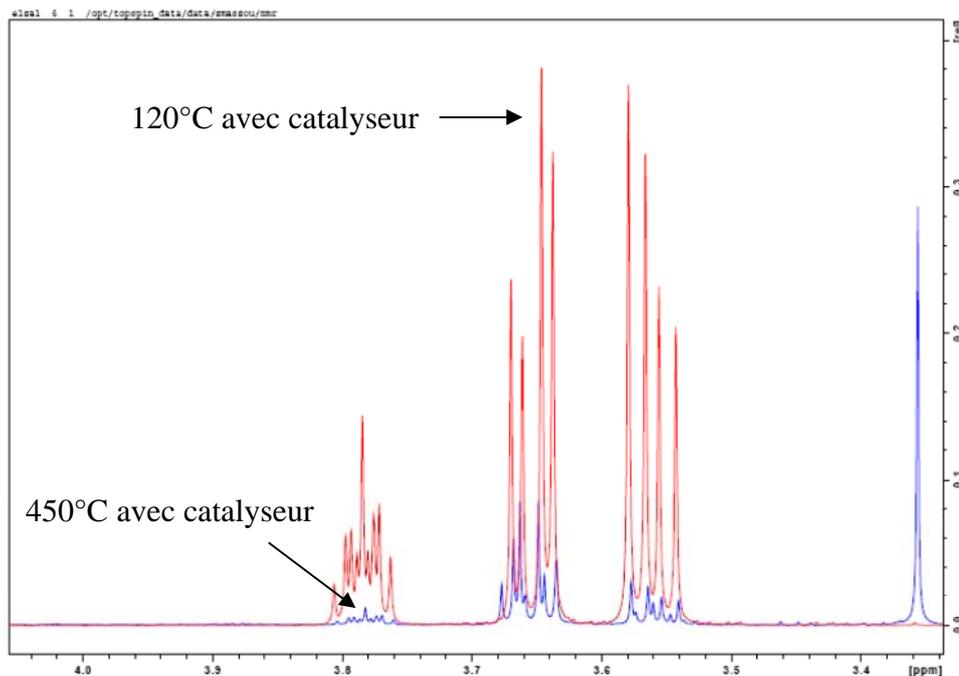


Figure 4-6 : superposition des graphes de RMN-¹H tracés pour les échantillons à 120°C et à 450°C prélevés lors de la montée en température d'une solution de glycérol avec catalyseur.

L'analyse RMN-¹H montre clairement que les pics correspondant au glycérol sont atténués pendant la phase de montée en température et de nouveaux pics apparaissent (en particulier à 3,6 ppm) qui correspondent à des intermédiaires réactionnels.

Cette analyse montre que les molécules de glycérol sont converties en majeure partie pendant la phase de montée en température en présence de catalyseur. Les solutions préparées sans catalyseur démontrent aussi une disparition importante du glycérol lors de l'atteinte de la température, mais l'effet est moins prononcé. Pour la suite des expérimentations, la mesure de la concentration de glycérol ne sera pas un paramètre permettant de comparer l'efficacité à la production d'hydrogène en fonction des conditions opératoires.

Le Tableau 4-3 rassemble les abattements en COT et en concentration de glycérol pour les échantillons prélevés à 120°C, 420°C, 450°C et après 15 min de réaction à cette température.

Echantillon	Abattement en COT (%)	Abattement en concentration de glycérol (%)
Solution initiale	0	0
120°C avec catalyseur	0	0
380°C avec catalyseur	25,6	
420°C avec catalyseur	33,1	42
450°C avec catalyseur	46,5	92
450°C avec cata + 15 min	73	97

Tableau 4-3: valeurs de l'abattement en COT et glycérol pour la solution de glycérol avec catalyseur pendant la phase de montée en température.

L'abattement sur la concentration de glycérol est toujours supérieur à l'abattement en COT pour les solutions considérées (avec catalyseur). Ce phénomène indique que les molécules de glycérol sont décomposées mais que des intermédiaires organiques sont présents en solution. Notamment à 450°C, la part de ces intermédiaires n'est pas négligeable puisque l'abattement en COT n'atteint pas 50% tandis que seulement 8% du glycérol initial est présent en solution. Pour les solutions sans catalyseur, l'écart est moindre entre la concentration de glycérol et le COT. L'analyse des intermédiaires réactionnels, ou du moins de certains intermédiaires, pourrait expliquer les valeurs élevées de COT par rapport à la concentration de glycérol. De plus, la nature de ces intermédiaires pourrait indiquer les chemins réactionnels mis en jeu dans cette zone de température.

4.1.4 Analyse de quelques intermédiaires réactionnels

L'analyse des échantillons prélevés au cours de la phase de montée en température a été réalisée par HPLC après avoir préalablement sélectionné des intermédiaires clés de la dégradation du glycérol à partir de la littérature [4]. Les molécules quantifiées dans ce travail sont repérées dans le Tableau 4-4. L'acide acétique a été recherché mais n'a pas été détecté dans les échantillons analysés. Les résultats sont présentés pour les expériences réalisées avec et sans catalyseur, de manière à identifier les chemins réactionnels favorisés par le catalyseur.

Intermédiaires	Formule semi développée
1,2-propanediol (propan-1,2-diol)	CH ₃ -CHOH-CH ₂ OH
1-propanol (propan-1-ol)	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ OH
Propionaldéhyde (propanal)	CH ₃ -CH ₂ -CHO
Hydroxyacétone	CH ₃ -CO-CH ₂ OH
Alcool allylique (prop-2-ène-1-ol)	CH ₂ =CH-CH ₂ OH
Acroléine (prop-2-ène-1-al)	CH ₂ =CH-CHO
Ethylène glycol (éthan-diol)	CH ₂ OH-CH ₂ OH
Acétaldéhyde (éthanal)	CH ₃ -CHO
Méthanol	CH ₃ OH

Tableau 4-4: Formules semi développées des intermédiaires réactionnels de la dégradation du glycérol choisis d'après la littérature.

En l'absence de catalyseur

La Figure 4-7 montre que la plupart des produits de dégradation du glycérol en l'absence de catalyseur sont formés à partir de 360°C, autrement dit aux alentours du point critique (374°C). Ces intermédiaires sont l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, l'acroléine, l'hydroxyacétone, le méthanol, le 1 propanol, l'éthylène glycol, l'alcool allylique et le 1,2 propanediol. Des traces d'acide acrylique ont aussi été détectées (non montré). Ces résultats sont en accord avec la littérature [4], [5], [6], [7], cependant, la quantité de formaldéhyde est nulle ou extrêmement faible puisqu'il n'a pas été identifié dans les échantillons. Ceci semble dû à sa volatilité (point ébullition : -19°C) et/ou à la décomposition du formaldéhyde en gaz. Parmi les intermédiaires réactionnels obtenus lors de ce type de traitement, l'hydroxyacétone et le 1,2 propanediol sont les deux premiers composés issus de la transformation du glycérol à partir de 160°C. Pourtant ils apparaissent en faibles quantités (1,5 mmol L⁻¹ chacun). Les concentrations des composés augmentent avec la température, sauf celle du 1,2 propanediol qui reste constante, les valeurs maximales sont obtenues à 450°C.

Parmi ces produits, l'acétaldéhyde et l'acroléine sont les deux produits principaux, leurs concentrations sont respectivement de 53,4 et 37,1 mmol L⁻¹ à 450°C. Les ordres de grandeur des concentrations des intermédiaires réactionnels sont cohérents avec ceux de May *et al.* [4], cependant, les produits principaux et leurs concentrations ne sont pas identiques. Dans leur cas, l'acide acétique, l'hydroxyacétone et l'acétaldéhyde sont les produits principaux. Ceci peut s'expliquer par des conditions opératoires et la nature du catalyseur différentes. La comparaison sera faite avec l'expérience en présence de catalyseur conduite dans les mêmes conditions opératoires.

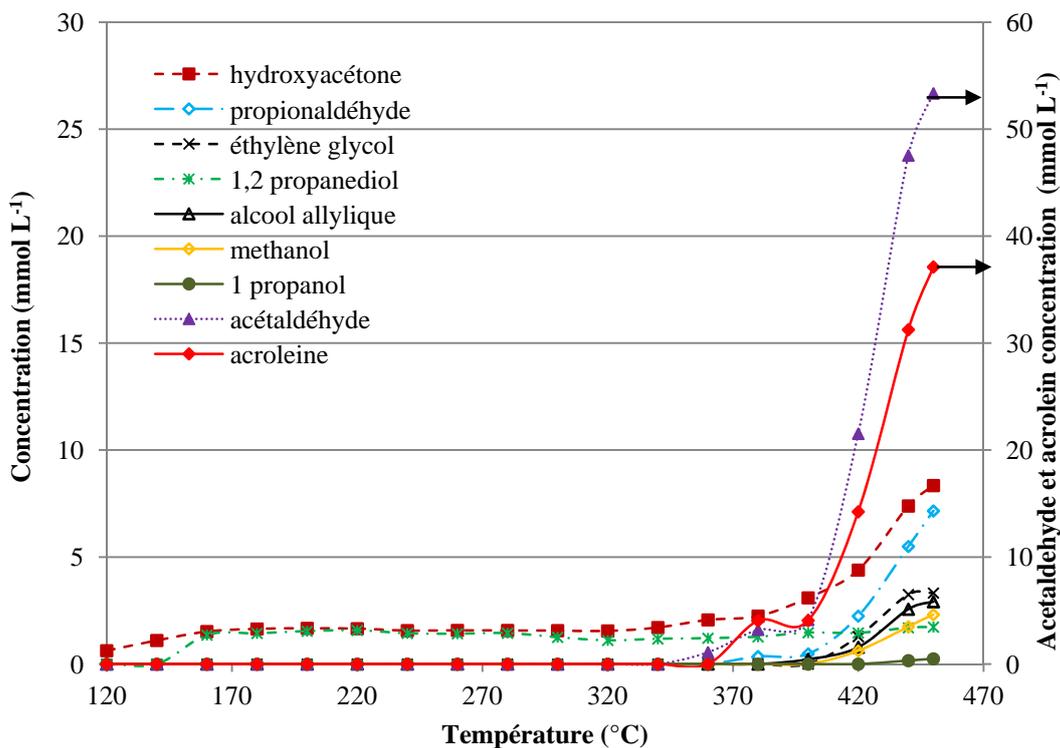


Figure 4-7 : Concentrations des produits de dégradation de glycérol en absence de catalyseur au cours de la phase de montée en température. (Glycérol : 10% en masse, sans catalyseur, puissance de chauffe : 100%).

La concentration de glycérol varie peu au cours de la phase de montée en température en absence de catalyseur, ceci est cohérent avec le fait que la concentration et le nombre d'intermédiaires soient faibles.

La couleur des échantillons prélevés est montrée à la Figure 4-8. Entre 120 à 360°C les échantillons sont transparents et incolores. De 380 à 450°C, la solution se colore en jaune pâle. A 450°C, et après 15 min de réaction, l'échantillon reste transparent, la couleur s'intensifie et une fine couche d'huile apparaît en surface. Cette huile, que nous n'avons pas pu récupérer et analyser peut provenir de gaz condensables ou de

produits de dégradation du glycérol. La variation de couleur de l'échantillon indique que le nombre et/ou la vitesse des réactions mises en jeu augmentent.



Figure 4-8 : Variation de la couleur des échantillons au cours de la phase de montée en température. (Glycérol : 10% en masse, sans catalyseur, puissance de chauffe : 100%).

Selon les résultats précédents, on peut constater que le glycérol en solution aqueuse est relativement stable à une température inférieure à 360°C, il y a peu de réactions se produisant au dessous de cette température. La plupart des réactions de dégradation de glycérol se produisent à partir de 360°C.

En présence de catalyseur

La Figure 4-9 montre que, en présence de catalyseur (K_2CO_3), les intermédiaires réactionnels identifiés lors de l'essai sans catalyseur sont identiques.

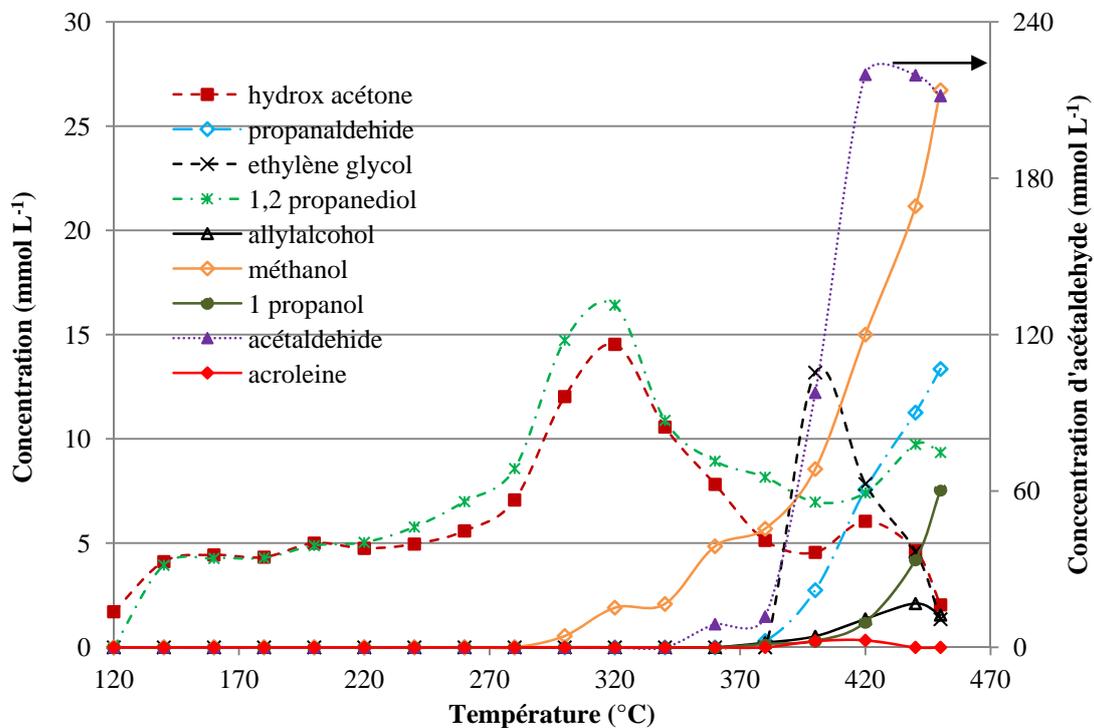


Figure 4-9 : Concentrations des produits de dégradation de glycérol en présence de catalyseur au cours de la phase de montée en température. (Glycérol : 10% en masse, K_2CO_3 : 1% en masse, puissance de chauffe : 100%).

La dégradation du glycérol débute à 120°C avec la production d'hydroxyacétone et de 1,2 propanediol. Puis à partir de 280°C, le méthanol apparaît dans le mélange réactionnel et la concentration des deux premiers intermédiaires identifiés augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale de l'ordre de 15 mmol L⁻¹ à 320°C. À partir de la température critique, la concentration d'autres intermédiaires augmente et particulièrement l'acétaldéhyde atteint une concentration de 220 mmol L⁻¹ à 420°C. Dans la zone entre 300 et 370°C, les valeurs de concentrations des intermédiaires ne peuvent être interprétées dans l'absolu puisqu'il a été supposé précédemment une concentration de la solution suite au prélèvement qui n'assure pas la condensation totale de la vapeur. Les intermédiaires existent mais leur concentration ne peut être comparée à la concentration initiale de glycérol.

La Figure 4-10 (de (a) à (h)) montre l'évolution des concentrations des principaux intermédiaires en fonction de la température et de la présence ou non de catalyseur. En présence de catalyseur, la température de dégradation du glycérol est plus basse, les concentrations des intermédiaires réactionnels sont plus importantes sauf celle de l'acroléine qui est l'un des produits préférentiels de dégradation du glycérol sans catalyseur. L'acroléine est par ailleurs un intermédiaire (molécule plateforme) intéressant pour nombre de synthèses organiques. La Figure 4-10 montre que l'acétaldéhyde, le méthanol, l'hydroxyacétone, le 1-propanol, le 1,2 propanediol et l'éthylène glycol sont des intermédiaires obtenus en concentrations plus importantes avec catalyseur et ils apparaissent à des températures plus faibles. L'écart de température varie entre quelques degrés (par exemple l'acétaldéhyde) et une centaine de degrés (par exemple pour le méthanol). Parmi les intermédiaires réactionnels, le méthanol est formé seulement par mécanisme radicalaire [5]. En l'absence de catalyseur, il apparaît à partir de 400°C, alors qu'en présence de catalyseur, il apparaît à partir de 300°C. Les concentrations d'hydroxyacétone, de 1,2 propanediol et d'éthylène glycol apparaissent aussi à des températures plus basses en présence de catalyseur alors que ces intermédiaires sont issus de mécanismes radicalaires et ioniques. Comme en présence de K₂CO₃ la température de formation du méthanol est plus faible, cela suppose que la température d'activation des réactions radicalaires est plus basse. En effet, à 450°C, la concentration de méthanol en présence de catalyseur est 12 fois plus importante que celle sans catalyseur. Ceci signifie que K₂CO₃ favorise la réaction radicalaire.

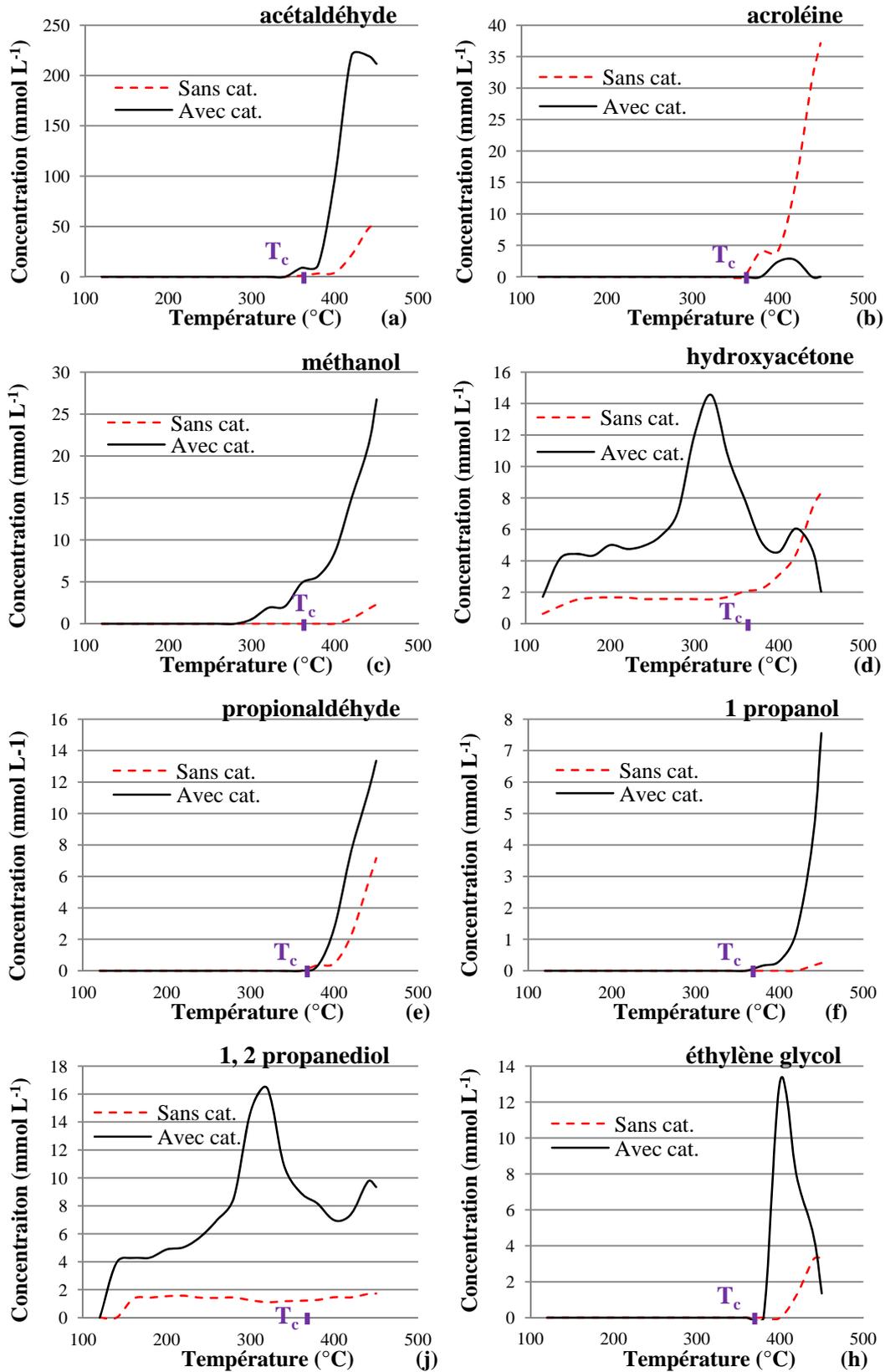


Figure 4-10 : Comparaison de la concentration de intermédiaire réactionnel en fonction de température en présence ou absence de catalyseur : l'acétaldéhyde (a), l'acroléine (b), le méthanol (c), le hydroxyacétone (d), le propionaldéhyde (e), le 1 propanol (f), le 1,2 propanediol (g), l'éthylène glycol (h).

K_2CO_3 permet de modifier également le mécanisme de la réaction radicalaire. Aux conditions de travail, à 450°C et 25 MPa, le produit ionique de l'eau est de magnitude 7 fois plus faible que l'eau à température normale et la constante diélectrique est proche de celle de la vapeur d'eau. Ceci indique que le chemin réactionnel impliquant des radicaux libres est prédominant par rapport à la voie ionique.

May *et al.* [4] résumant un schéma réactionnel radicalaire simplifié de la dégradation du glycérol en eau supercritique (Figure 4-11)

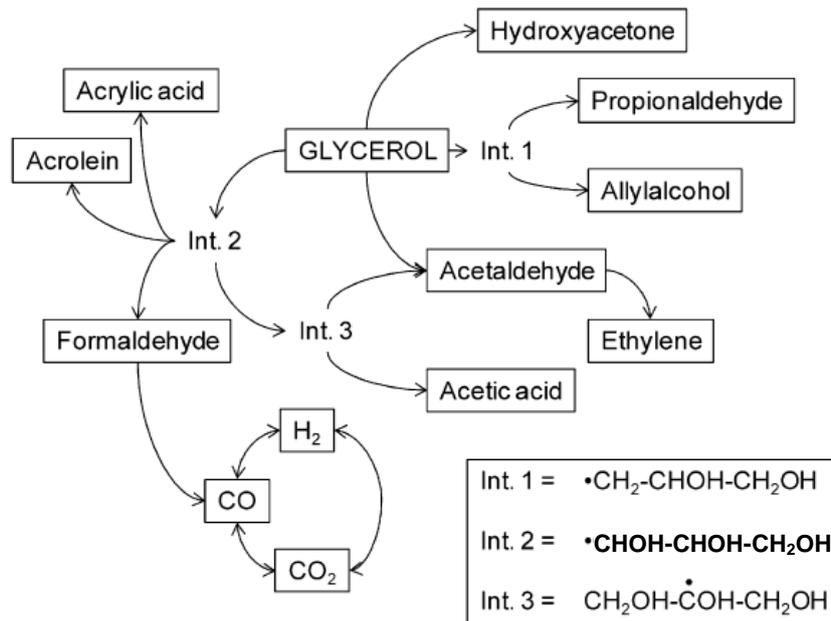


Figure 4-11 : schéma réactionnel simplifié de la dégradation de glycérol en eau supercritique [4].

Les réactions de transfert des atomes d'hydrogène forment les radicaux instables : $\cdot CH_2 - CHOH - CH_2OH$ (Int. 1) et $\cdot CHOH - CHOH - CH_2OH$ (Int. 2). Le premier évolue en propionaldéhyde et en alcool allylique, alors que le second est converti en acroléine, acide acrylique et formaldéhyde. L'isomérisation du radical (Int. 2) forme également les radicaux $\cdot COH - (CH_2OH)_2$ (Int. 3) qui évoluent ensuite vers l'acétaldéhyde et l'acide acétique. Le formaldéhyde est seulement un intermédiaire qui conduit rapidement à la formation de monoxyde de carbone, lequel est ensuite transformé en dioxyde de carbone par la réaction de « water gas shift ».

Les résultats présentés montrent que les concentrations de propionaldéhyde et d'acétaldéhyde sont plus importantes en présence de catalyseur que sans catalyseur. En revanche la concentration d'acroléine est plus importante en l'absence de catalyseur. Ceci indique que K_2CO_3 favorise la formation des radicaux Int. 1

$\cdot\text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$, et donc le chemin réactionnel passant par celui-ci. Parallèlement le catalyseur facilite l'isomérisation du radical Int. 2 qui permet de former Int. 3. En conséquence, la formation d'acide acétique peut être améliorée. Ceci est très important pour la gazéification du glycérol, car cet acide peut ensuite se décomposer en CH_4 , CO , CO_2 , H_2 [9]. Dans l'expérience avec catalyseur, l'acide acétique n'est pas détecté dans la phase liquide, tandis que du gaz est produit pendant la phase de montée en température (voir la partie 4.3.2), lequel peut provenir de la transformation de l'acide acétique. K_2CO_3 a donc un effet non seulement sur la réaction du "water-gas shift", mais aussi sur l'orientation du chemin réactionnel permettant d'augmenter le rendement de la gazéification.

Au dessous de 300°C , les échantillons sont transparents et incolores, alors qu'un changement de couleur apparaît de 320 à 360°C , les échantillons deviennent rose très clair (Figure 4-12). Entre 380 et 400°C , ils redeviennent transparents, mais à partir de 420°C , ils deviennent jaunes, troubles et une couche d'huile marron foncé se dépose en surface des échantillons prélevés à 450°C . En comparaison avec la Figure 4-9, le changement de couleur entre 320 et 360°C ne peut pas être attribué à la présence d'hydroxyacétone et de 1,2 propanediol car ces composés sont incolores. Ceci indique que dans cette gamme de température, d'autres composés doivent apparaître et n'ont pas été identifiés. La variation de couleur et l'aspect trouble de la solution au dessus de 420°C indiquent que les réactions sont différentes ou que les cinétiques impliquent une composition très différente de la phase liquide.



Figure 4-12 : Variation de la couleur des échantillons au cours de la phase de montée en température. (glycérol : 10% en masse, sans catalyseur, puissance de chauffe : 100%).

Conclusion pour l'analyse des intermédiaires en phase liquide

La dégradation de glycérol au cours de la phase de montée en température en présence ou non de catalyseur (K_2CO_3) génère les mêmes intermédiaires réactionnels. En l'absence de catalyseur, le glycérol est relativement stable à une température

inférieure à 360°C. En présence de catalyseur, la température de début de dégradation du glycérol est plus basse, les concentrations des intermédiaires réactionnels sont plus importantes sauf concernant l'acroléine. Le catalyseur K_2CO_3 permet de réduire la température de la réaction et favorise la réaction radicalaire. Il modifie également le mécanisme global de la réaction radicalaire, autrement dit la sélectivité de certaines réactions, ceci permet d'améliorer le rendement de la gazéification. Les expériences suivantes permettront de suivre le rendement de gaz lorsque la température cible est atteinte.

4.2 Influence des paramètres opératoires sur la production d'hydrogène à partir de solutions de glycérol en réacteur batch

Cette partie rassemble les résultats concernant la gazéification du glycérol en eau supercritique. Idéalement, la gazéification hydrothermale du glycérol pour l'obtention de l'hydrogène est décrite par la réaction globale :



Une étude de l'influence des paramètres opératoires a été réalisée dans les mini-autoclaves (température, pression, concentration et nature du catalyseur, concentration de glycérol et temps de réaction).

L'évaluation des performances du traitement sont basées sur l'analyse de la répartition du carbone organique initial entre les phases liquide et gaz (Eq 2-10, 2-11 et 2-12), le taux de conversion du carbone en gaz (CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , CO) noté X_i (Eq 2-13), le taux de conversion en hydrogène gazeux (X_{H_2} , Eq 2-14) et en termes de capacité calorifique du gaz produit et l'efficacité de transformation énergétique (Eq 2-15 et 2-6). En raison d'une faible quantité de solide produite et/ou de son adhérence sur les parois du réacteur, cette phase n'a pu être pesée et donc n'a pas pu être intégrée au bilan matière sur le carbone. De plus, au cours des expériences, un surnageant huileux a parfois été observé mais en quantités non mesurables.

4.2.1 Influence de la température

Les expériences sont menées dans les mini réacteurs à 450, 500, 525, 550 et 600°C et 25 MPa. Une solution de glycérol de 5% en masse et contenant K_2CO_3 à 0,5% en masse est utilisée afin d'examiner l'influence de la température.

Bilan sur le carbone

Chaque manipulation est réalisée pour un temps donné de 60 min. La Figure 4-13 illustre la distribution du carbone entre les phases liquides et gaz en fonction de la température.

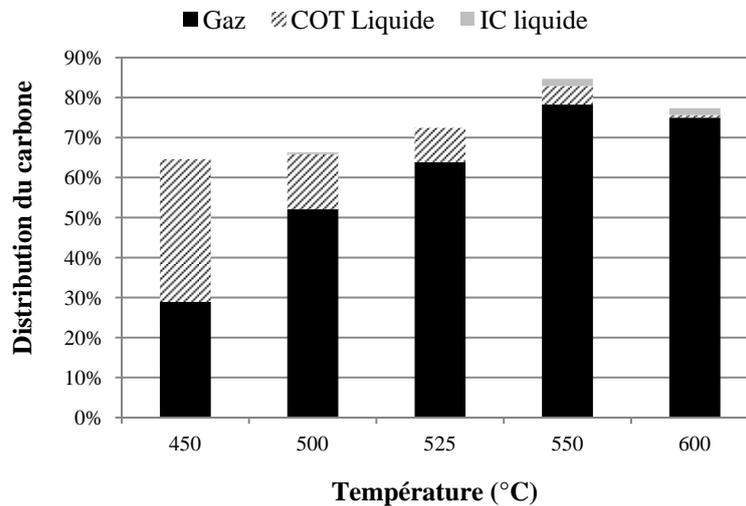


Figure 4-13: Influence de la température sur la distribution du carbone (450-600°C, 25 MPa, 60 min, [glycérol]=5% en masse, [K₂CO₃]=0,5% en masse).

Le bilan sur le carbone analysé est compris entre 65 et 85% et plus la température augmente, meilleur est le bilan matière sur le carbone. La Figure 4-13 montre que la fraction de carbone converti en gaz (X_c) augmente de 29% à 78% lorsque la température augmente de 450 à 550°C, puis il se stabilise à 75% pour 600°C. L'augmentation de la gazéification du carbone avec la température est en accord avec les résultats de Potic [10], où le X_c augmente avec la température jusqu'à 650°C, puis se stabilise autour de 77% (solution à 19% en masse de glycérol, sans catalyseur). La température à laquelle la fraction de carbone converti en gaz se stabilise est différente entre les deux résultats. Le gain de 100°C entre les conditions opératoires de Potic [10] et nos conditions opératoires est probablement induit par l'utilisation du catalyseur (K₂CO₃) et la faible concentration de glycérol. En parallèle, le taux de carbone organique résiduel ($X_{COT\text{ résiduel}}$) dans la phase liquide diminue de 36% à 1% avec la température. Ceci indique que les mécanismes réactionnels doivent être différents aux plus hautes températures ou que les cinétiques de réactions sont accélérées pour convertir les composés organiques de la phase liquide vers la phase gazeuse. Une faible proportion de carbone inorganique apparaît à 550 et 600°C. La quantité de carbone inorganique dépend de l'équilibre thermodynamique entre la pression

partielle de CO₂ dans la phase gazeuse et le pH de la solution. Une analyse de la phase gazeuse, si elle est riche en CO₂, peut expliquer en partie ce phénomène.

En déduisant la teneur de carbone en huile et solide à partir des valeurs de la Figure 4-13, la quantité de carbone pouvant être convertie vers ces phases diminue avec l'augmentation de la température. Cependant, seule l'observation permet de donner une tendance sur la distribution des quantités de solide et d'huile. L'expérience montre que la gazéification de glycérol forme très peu de solide, il génère plutôt une huile collant aux parois du réacteur. En comparaison avec la gazéification du glucose, il semble que le glycérol soit plus facile à gazéifier. En effet, dans tous les cas le taux de conversion du carbone vers la phase gaz est supérieur pour les solutions de glycérol. Par exemple à 550°C, il vaut 78% pour la solution de glycérol (Figure 4-13), et 41% pour la solution de glucose (Figure 3-6). Le bilan carbone sur les phases liquides et gazeuses est aussi meilleur en présence de glycérol par rapport au glucose. En effet, le bilan carbone se situe entre 45 et 55% dans cette gamme de température pour le glucose (450-600°C), alors qu'il atteint 65 à 85% en utilisant les solutions de glycérol. L'augmentation de température conduit donc à convertir en plus grande quantité le carbone de la phase liquide vers la phase gazeuse, tout en limitant la part de carbone récupérable dans les phases liquides et solides. Cependant, la composition du gaz est importante en vue de la valorisation du glycérol en hydrogène.

Phase gazeuse

La Figure 4-14 montre la variation du taux de conversion du carbone et de l'hydrogène en gaz (CO₂, H₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄ et C₃H₈) en fonction de la température. L'augmentation de la température modifie le taux de conversion des gaz étudiés. Pour une température comprise entre 450 et 525°C, les taux de conversion X_{H₂}, X_{CO₂}, X_{CH₄}, X_{C₂H₆} et X_{C₃H₈} augmentent avec la température. Un X_{H₂} maximal de 36% est obtenu à 525°C. Lorsque la température est comprise entre 550 et 600°C, les taux de conversion en hydrogène et en propane diminuent tandis que les taux de conversion des autres gaz augmentent. Dans cette zone, la composition du produit gazeux change, le X_{H₂} diminue à 29% puis se stabilise à partir de 550°C, en revanche, à la même température, le X_{CO₂} continue d'augmenter jusqu'à 46% puis se stabilise.

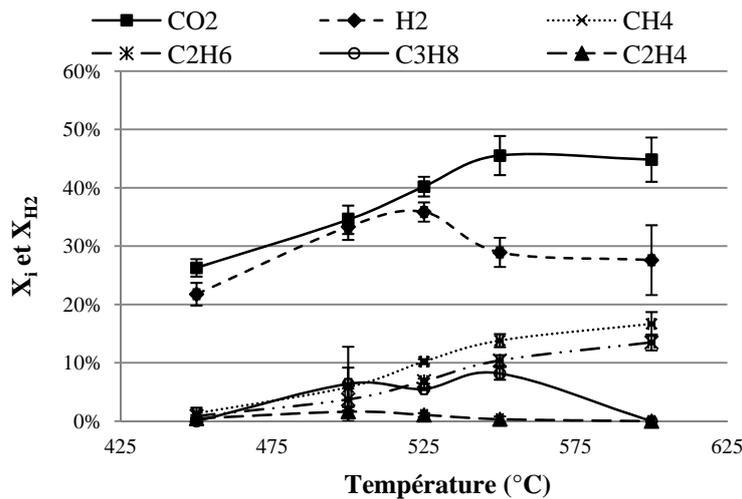


Figure 4-14 : Influence de la température sur le taux de conversion du carbone en gaz i (X_i) et le taux de conversion de l'hydrogène en H_2 (X_{H_2}) (450-600°C, 25 MPa, 60 min, [glycérol]=5% en masse, $[K_2CO_3]$ =0,5% en masse).

La Figure 4-14 indique que pour des températures inférieures à 525°C, le taux de conversion du carbone en CO_2 et le taux de conversion de l'hydrogène en H_2 ont des valeurs proches. Dans cette zone, la gazéification de glycérol produit un gaz riche en H_2 . Ces résultats sont cohérents avec les tendances obtenues par Bülher *et al.* [5] en procédé continu et en l'absence de catalyseur où la conversion en H_2 augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à 450°C (45 MPa). Le C_2H_4 n'apparaît que dans cette gamme de température ($T < 525^\circ C$). Sa présence indique que des réactions de reformage d'hydrocarbures ont lieu [11]. Au delà de 525°C, alors que le taux de conversion en dioxyde de carbone augmente, celui de l'hydrogène diminue pour s'approcher des valeurs des taux de conversion du carbone en CH_4 et en C_2H_6 . Dans cette zone, la gazéification de glycérol produit un mélange valorisable par la présence d'hydrogène, de méthane et d'éthane (Figure 4-15). Cependant, les auteurs ayant travaillé avec des catalyseurs à base de ruthénium ont montré que la conversion en hydrogène augmentait entre 510 et 550°C à la pression de 35 MPa [4], et s'approchait même de la gazéification complète avec une quantité d'hydrogène obtenue (6,5 mol de H_2 par mol de glycérol) quasi équivalente à la valeur théorique de la réaction totale (7 mol de H_2 par mol de glycérol) lorsque la température était portée à 800°C à 24,1 MPa [12], [13]. La nature du catalyseur semble cependant influencer la composition du gaz produit puisque l'augmentation de la température jusqu'à 500°C en présence de Na_2CO_3 et à 40 MPa, diminue de moitié le rendement à la production d'hydrogène [14].

La diminution de X_{H_2} et l'augmentation de X_{CH_4} peuvent être expliquées par la compétition entre la réaction du « water gas shift » (Eq 1-12) et la réaction de méthanation (Eq 1-13). En dessous de 525°C, les X_{H_2} , X_{CO_2} , X_{CH_4} augmentent de la même façon, ce qui explique que la réaction du « water gas shift » joue un rôle aussi important que la réaction de méthanation. Au dessus de 550°C, le taux de conversion en CO_2 (X_{CO_2}) est constant. Ceci peut s'expliquer par le fait que la réaction du « water gas shift » ait atteint son équilibre. Par contre, la diminution de X_{H_2} et l'augmentation de X_{CH_4} montrent que l'équilibre de la réaction de méthanation est déplacé dans le sens de la formation de CH_4 et donc de la disparition de H_2 . Dans ce cas, la réaction de méthanation devient la réaction prépondérante par rapport à la réaction du « water gas shift ».

Evaluation énergétique du gaz produit

Pour compléter cette analyse, une étude énergétique sommaire a aussi été réalisée. La Figure 4-15 montre la variation de l'efficacité énergétique et le PCI global du gaz produit. L'efficacité énergétique et le PCI augmentent de 0,18 à 0,69 et respectivement de 64,00 à 239,99 kcal par mol de glycérol lorsque la température augmente de 450 à 550°C, puis diminuent à 0,65 et respectivement à 227,72 kcal par mol de glycérol à 600°C. Le bénéfice maximal en énergie est obtenu à une température relativement faible (550°C).

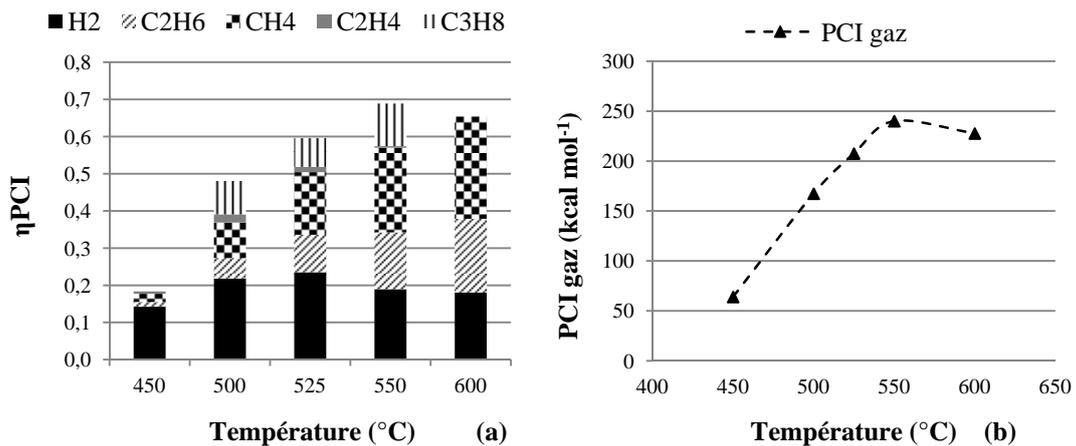


Figure 4-15 : Influence de la température sur l'efficacité énergétique (a) et le PCI total de gaz (b) (450-600°C, 25 MPa, 60 min, [glycérol]=5% en masse, [K₂CO₃]=0,5 % en masse).

Les résultats montrent qu'une température relativement faible (<525°C) favorise la production d'un gaz riche en hydrogène, tandis qu'une température plus élevée

(>525°C) enrichit le gaz en méthane. La solution de glycérol est gazéifiée plus aisément qu'une solution contenant du glucose, notamment car sa gazéification est plus complète et se produit à une température plus faible. En comparant les taux de conversion obtenus avec les solutions de glycérol et de glucose, il apparaît qu'entre 450 et 525°C, les taux de conversion en CO₂ et H₂ sont très proches pour le glycérol (Figure 4-14), tandis que les solutions de glucose présentent un taux de conversion en CO₂ 4 fois plus élevé que le taux de conversion en H₂ (Figure 3-7). Ces résultats ainsi que la bibliographie indiquent que la pression, la nature du catalyseur et le temps de réaction (inférieur à la minute dans les procédés continus) influencent grandement la composition du gaz et l'efficacité de la gazéification. Avant de s'intéresser longuement à l'effet du catalyseur, l'influence de la pression est présentée.

4.2.2 Influence de la pression

Les expériences sont conduites à 525°C, avec une solution de glycérol à 5% en masse et de K₂CO₃ à 1,5% en masse. La pression varie entre 20 et 28 MPa. Le temps de réaction est fixé à 60 min.

Bilan sur le carbone

La Figure 4-16 montre que l'augmentation de la pression du système dans la gamme choisie a une faible influence sur la distribution du carbone.

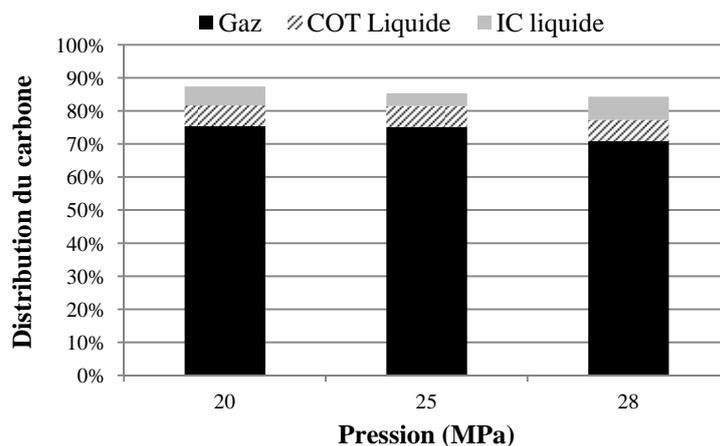


Figure 4-16: Influence de la pression sur la distribution du carbone (525°C, 20-28 MPa, 60 min, [glycérol]=5% en masse, [K₂CO₃]=1,5 % en masse).

Après une heure de réaction, le X_{COT} résiduel dans phase liquide se stabilise à environ 6%, celui de CI varie légèrement entre 4 et 7% et le carbone converti en gaz varie très

légèrement (75%, 75%, 71%) pour des pressions de 20, 25 et 28 MPa. Par déduction, environ 15% de carbone se convertit en huile collant sur les parois de l'autoclave.

En regard des expériences précédentes, la variation du carbone inorganique étant faible, il est possible que la variation de la composition soit elle aussi faible.

Composition du gaz

La Figure 4-17 montre la variation du taux de conversion du carbone et de l'hydrogène en gaz i en fonction de la pression.

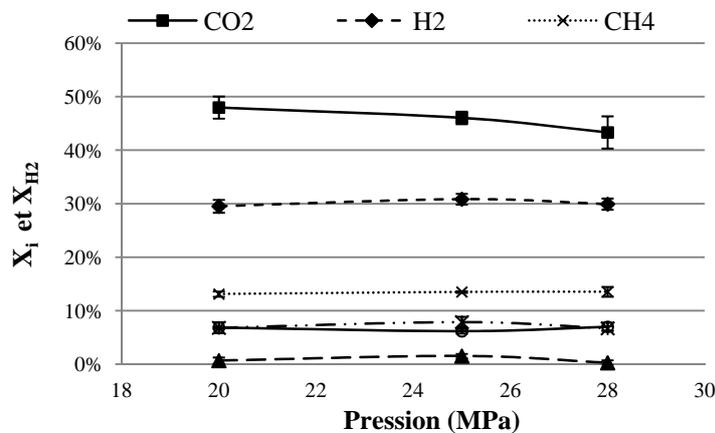


Figure 4-17 : Influence de la pression sur le taux de conversion du carbone en gaz i (X_i) et le taux de conversion de l'hydrogène en H_2 (X_{H_2}) (525°C, 20-28 MPa, 60 min, [glycérol]=5% en masse, [K_2CO_3]=1,5 % en masse).

Les taux de conversion de H_2 , CH_4 et C_2H_6 , C_3H_8 et C_2H_4 sont à peu près stables entre 20 et 28 MPa et valent respectivement 30%, 14%, 7%, 6% et 1%. Cependant, le taux de conversion de CO_2 baisse légèrement de 46% à 43% en parallèle avec l'augmentation du CI. Comme dans le réacteur batch, l'influence de la pression est souvent accompagnée de l'influence de la concentration (Partie 3.2.5), la diminution de X_{CO_2} doit être aussi corrélée à la variation de composition de la solution. L'augmentation de la pression influence aussi les propriétés intrinsèques de l'eau supercritique et en particulier le produit ionique. Celui-ci favorise ou inhibe les mécanismes de réaction du type ioniques ou radicalaires.

Dans la gamme de pression étudiée, les propriétés ne varient pas de manière significative et ne peuvent donc pas donner une tendance claire à l'effet de la pression. Bülher *et al.* [5] ont travaillé à des pressions comprises entre 25 et 45 MPa, et l'analyse du gaz et du liquide leur ont permis de montrer que les pressions élevées favorisaient les réactions ioniques. Pour les expériences présentées dans cette partie,

la pression n'a pas d'effet sur la production d'hydrogène. Cependant, seule une analyse poussée de la phase liquide pourrait indiquer une réelle influence de la pression sur les réactions intermédiaires de dégradation du glycérol.

Les résultats expérimentaux menés avec des solutions de glucose montraient que la pression dans les limites des valeurs testées n'avait pas une influence significative sur la conversion du glucose ni sur la composition du gaz (Partie 3.2.5). Les expériences sur le glycérol confirment cette conclusion. En maintenant la pression constante à 25 MPa, l'influence du catalyseur et de sa concentration est étudiée dans la partie suivante.

4.2.3 Influence du catalyseur

Afin d'étudier l'influence du catalyseur, deux séries d'expériences ont été menées. Pour la série 1, l'effet de la température (450, 500 et 600°C) a été étudié en présence et absence de catalyseur (K_2CO_3 , 0,5% en masse). Les solutions de glycérol à 5% en masse ont été traitées sous 25 MPa et pendant 60 min. Le but de la série 2 est de trouver la concentration optimale de K_2CO_3 dans la gamme 0,37-1,5% en masse en gardant les autres paramètres constants (525°C, 25 MPa, 60 min, 5% en masse de glycérol).

Série 1 :

Bilan sur le carbone

La Figure 4-18 présente la distribution du carbone entre les phases liquides et gaz en fonction de la température, pour des expériences réalisées avec et sans catalyseur.

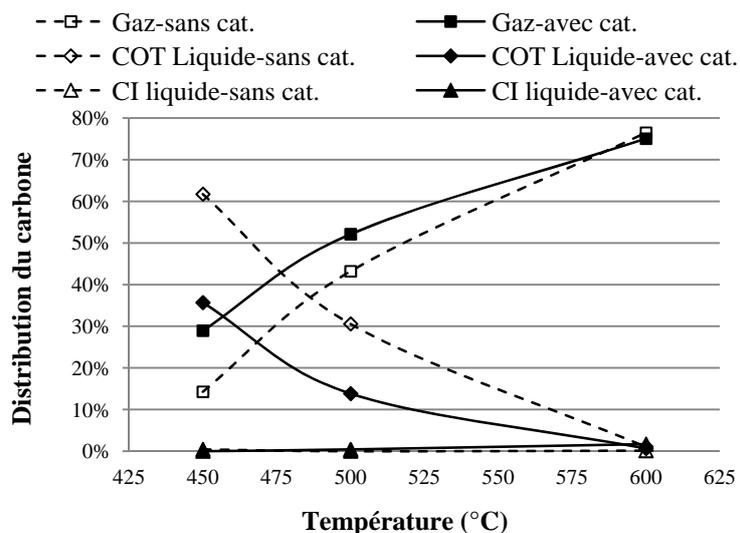


Figure 4-18 : Influence du catalyseur (K_2CO_3) sur la distribution du carbone en phase gaz et liquide à différentes températures (450, 500, 600°C), 25 MPa, 60 min, [glycérol]=5% en masse, [K_2CO_3]=0,5% en masse).

La fraction de carbone converti en gaz (X_c) augmente avec la température que ce soit avec (■) ou sans catalyseur (□) tandis que le COT de la phase liquide diminue dans les 2 cas (◆ et ◇). Ces tendances sont en accord avec le fait que la gazéification est favorisée par l'augmentation de la température. Pour les expériences à 450°C, l'écart observé entre les fractions de carbone converties vers les différentes phases est relativement élevé. En effet, la fraction de carbone convertie vers la phase gaz est de 15% sans catalyseur et de 30% avec catalyseur. Dans le même temps, le carbone organique resté en solution représente plus de 60% sans catalyseur au lieu de 37% avec catalyseur. Lorsque la température augmente à 500°C, l'écart observé est légèrement moins important. Lorsque la température atteint 600°C, il semble que le catalyseur n'ait plus d'effet sur la distribution du carbone car dans ce cas, les taux de conversion vers les phases liquides et gaz sont identiques. Pour des températures inférieures à 600°C, le catalyseur permet d'abaisser de manière significative la température de gazéification. En effet, à 450°C avec catalyseur, les atomes de carbone issus de la solution de glycérol se répartissent pour environ 1/3 dans chaque phase (30% gaz et 37% liquide) alors que sans catalyseur le carbone se répartit pour 60% dans le liquide et 15% dans le gaz.

Le catalyseur semble modifier certaines réactions mises en jeu puisqu'une faible partie du carbone organique se retrouve minéralisée en solution (CI liquide) en sa présence, ou bien la pression partielle du dioxyde de carbone est plus élevée.

Composition du gaz

Le Tableau 4-5 présente les taux de conversion du glycérol en gaz i lors des expériences menées avec et sans catalyseur à différentes températures.

Gaz i	Température (°C)					
	450		500		600	
	sans	avec	sans	avec	sans	avec
H ₂	8%	22%	14%	33%	23%	28%
CO ₂	12%	26%	23%	35%	40%	45%
CH ₄	0%	1%	6%	6%	17%	17%
C ₂ H ₆	1%	1%	5%	4%	19%	14%
C ₂ H ₄	0%	0%	1%	2%	0%	0%
C ₃ H ₈	0%	0%	5%	6%	0%	0%
CO	4%	0%	8%	0%	0%	0%

Tableau 4-5 : Influence du catalyseur (K₂CO₃) sur la taux de conversion du carbone en gaz i (X_i) et le taux de conversion de l'hydrogène en H₂ (X_{H_2}) (450, 500, 600°C, 25 MPa, 60 min, [glycérol]=5% en masse, [K₂CO₃]=0,5% en masse).

Le produit gazeux est constitué principalement de H_2 , CO_2 , CH_4 , ainsi que de faibles quantités de C_2H_6 et de C_2H_4 . Quelques traces de C_3H_8 et CO apparaissent également à certaines températures. De manière générale, l'augmentation de la température et la présence de catalyseur induisent une augmentation des taux de conversion du glycérol pour presque tous les gaz. En effet, le taux de conversion en éthane augmente avec la température, mais reste plus faible en présence de catalyseur. Concernant le monoxyde de carbone, le taux augmente puis diminue avec la température ; il est négligeable en présence de catalyseur. La présence d'une substance alcaline favorise la réaction du « water gas shift » qui consomme du CO , ce qui est cohérent avec la diminution du taux de conversion. Le catalyseur K_2CO_3 a une influence remarquable sur la production d'hydrogène aux plus faibles températures. En effet, le taux de conversion en hydrogène avec catalyseur est 4 fois plus élevé à $450^\circ C$, 2 fois à $500^\circ C$ et légèrement supérieur à $600^\circ C$. Cependant, le taux de conversion X_{H_2} avec le catalyseur diminue légèrement lorsque la température augmente de 500 à $600^\circ C$. Ce comportement pourrait être dû à un équilibre thermodynamique différent (favorisant la méthanation) ou à une efficacité différente du catalyseur en fonction de la température (selon la loi d'Arrhenius). Le taux de conversion de carbone en CO_2 augmente aussi en présence de catalyseur et avec la température. Alors que le taux de conversion est presque identique à $600^\circ C$ en présence ou pas de catalyseur, la valeur en présence de catalyseur est 2 fois plus élevée à $450^\circ C$ et 1,5 fois plus élevée à $500^\circ C$. Les effets sur la cinétique sont alors plus prononcés aux plus basses températures.

Les résultats expérimentaux indiquent que le catalyseur augmente la gazéification et la production d'hydrogène à une température de 450 ou $500^\circ C$. A $600^\circ C$, le catalyseur n'a pas d'influence significative sur la performance à la gazéification ni sur la composition du gaz. Pour toutes ces expériences, les quantités de catalyseur et de glycérol ont été fixées. Cependant, le ratio de concentration peut affecter la cinétique de certaines réactions et donc influencer la cinétique de la réaction globale.

Série 2 :

Afin d'étudier l'influence de la concentration en catalyseur, cinq expériences avec des concentrations en K_2CO_3 différentes ont été effectuées en conservant les autres paramètres constants ($525^\circ C$, 25 MPa, 5% en masse ($0,54 \text{ mol L}^{-1}$) de glycérol, 60 min). Une température de $525^\circ C$ a été choisie pour cette série d'expériences car elle

présente un bon compromis entre l'efficacité globale de gazéification (Partie 4.2.1) et la possibilité d'observer un effet de catalyseur (Partie 4.2.3, série 1). La concentration de K_2CO_3 est fixée à 0,37, 0,50, 0,75 et 1,50% en masse. Ces valeurs correspondent respectivement aux rapports molaires entre le glycérol et le K_2CO_3 de 20, 15, 10 et 5.

Bilan sur le carbone

La Figure 4-19 présente la distribution du carbone en fonction de la concentration du catalyseur.

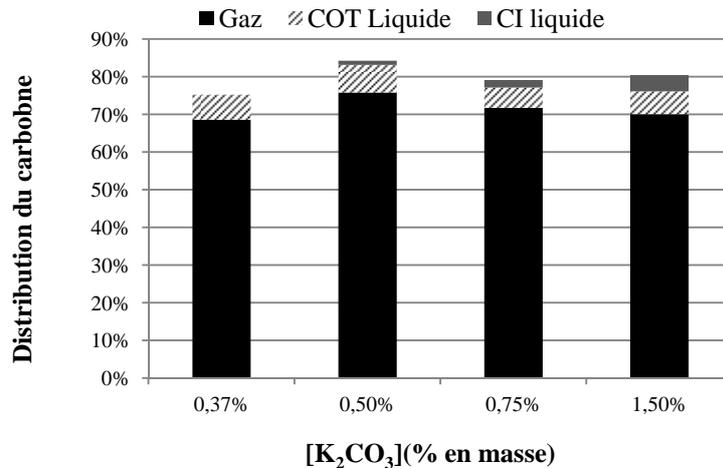


Figure 4-19: Influence du catalyseur $[K_2CO_3]$ sur la distribution du carbone en phase gaz et liquide (525°C, 25 MPa, 60 min, [glycérol]=5% en masse, $[K_2CO_3]$ =0,37-1,5% en masse).

Il montre que, quelle que soit la concentration du catalyseur, environ 70% du carbone issu de la solution de glycérol est récupéré dans la phase gazeuse. La variation observée en fonction de la concentration est légère (69 à 76%). Le taux de carbone obtenu dans la phase gaz augmente avec la concentration du catalyseur entre 0,37 et 0,5% puis diminue légèrement jusqu'à 1,5%. La concentration du catalyseur influence peu la conversion du glycérol vers la phase liquide organique. En effet, le carbone organique en phase liquide représente 7% avec les concentrations de 0,37 et 0,5% en masse de catalyseur, et 5 et 6% pour les deux concentrations supérieures. Ces variations sont faibles et peuvent être le résultat d'une différence d'homogénéité (présence d'huile) entre les solutions analysées. Par contre, la part de carbone inorganique de la phase liquide augmente avec la concentration de catalyseur (de 0 à 4%). Ceci s'explique par le pH des solutions, en effet en fin de réaction les solutions contenant le catalyseur sont encore basiques alors que les solutions sans catalyseur sont acides.

Globalement, les faibles variations de la fraction de carbone converti en gaz et en COT résiduel indiquent que la concentration de catalyseur (K_2CO_3) a peu d'influence sur la gazéification du glycérol sous ces conditions, de la même manière que la concentration de catalyseur influençait aussi relativement peu la gazéification de la solution de glucose (Figure 3-10). Cependant, une concentration à 0,5% en masse de catalyseur présente le bilan carbone le plus élevé (84%) avec une efficacité à la gazéification élevée.

Composition du gaz

La composition du gaz obtenu, au travers des taux de conversion, est présentée en fonction de la concentration de catalyseur à la Figure 4-20.

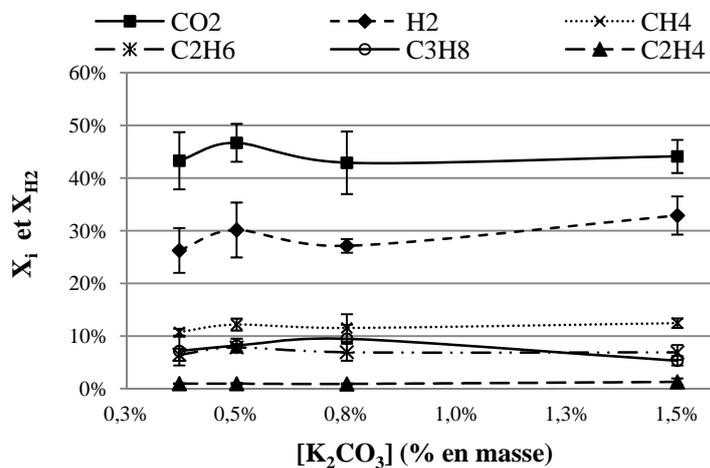


Figure 4-20 : Influence du catalyseur (K_2CO_3) sur le taux de conversion du carbone en gaz i (X_i) et le taux de conversion de l'hydrogène en H_2 (X_{H_2}) (525°C, 25 MPa, 60 min, [glycérol]=5% en masse, [K_2CO_3]=0,37-1,5% en masse).

Les gaz principaux de la gazéification de glycérol sont H_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 et C_3H_8 . Le monoxyde de carbone n'est détecté dans aucun des cas, ce qui s'explique par la contribution du catalyseur K_2CO_3 et par le temps de réaction (60 min) qui permet d'atteindre un avancement des réactions différent des systèmes traités en continu. Les taux de conversion de carbone en CO_2 , CH_4 , C_2H_6 et C_3H_8 restent quasiment stables lorsque la concentration de K_2CO_3 augmente de 0,37 à 1,5% en masse, cependant, X_{H_2} augmente légèrement de 26% à 33%. En tenant compte de l'erreur de mesure, l'augmentation reste visible mais de très faible amplitude. La Figure 4-20 montre que la concentration de K_2CO_3 n'est pas un facteur important influençant la composition du produit gazeux. Une concentration élevée de K_2CO_3 favorise légèrement la production d'hydrogène dans le produit gazeux mais n'augmente pas la quantité totale

de gaz de manière significative. En effet, le pouvoir calorifique du gaz produit vaut 223 kcal par mol de glycérol en présence de 0,5% en masse de catalyseur, et cette valeur diminue à 213 kcal par mol de glycérol avec 1,5% en masse de catalyseur (non montré). Dans l'objectif de traiter un déchet réel contenant du glycérol et des substances alcalines, ce résultat est important car il indique que la concentration d'alcalin disponible ne nécessite à priori pas d'ajustements pour optimiser la gazéification ou la conversion en hydrogène.

Le catalyseur (K_2CO_3), par sa présence, a une influence importante sur la gazéification du glycérol. Il permet d'abaisser la température de la réaction, d'améliorer l'efficacité de gazéification, d'augmenter la production d'hydrogène et de réduire la production de CO. La concentration de K_2CO_3 ne permet pas d'ajuster les performances du traitement, la meilleure production d'hydrogène est cependant obtenue avec 1,5% en masse de K_2CO_3 , ceci correspond à un rapport molaire [glycérol]/[K_2CO_3] de 5. Au delà de ce rapport molaire, la quantité totale de matière organique à traiter est un facteur limitant important des systèmes batch et continus [15].

4.2.4 Influence de la concentration

L'influence de la concentration de glycérol a été étudiée dans une gamme comprise entre 5% et 32% en masse à 25 MPa, 600°C et pendant 60 min. En regard des résultats précédents obtenus en faisant varier la concentration de catalyseur, l'influence de la concentration de glycérol est alors étudiée en maintenant un rapport molaire [glycérol]/ [K_2CO_3] fixe et égal à 5.

Bilan sur le carbone

La Figure 4-21 montre la distribution du carbone entre les phases liquides et gaz en fonction de la concentration initiale de glycérol. Lorsque la concentration augmente, le bilan carbone effectué sur les phases analysées diminue de 84 à 65%. Ceci indique que la fraction de carbone non analysée, qui peut provenir du solide, de l'huile et/ou des pertes, augmente avec la concentration de glycérol. D'après l'examen visuel des réacteurs après des réactions de gazéification de solutions de glycérol, les quantités de solide et/ou phase huileuse formées sont presque nulles. En comparaison avec la gazéification des solutions de glucose, la quantité de solide formé avec la solution de glycérol est bien inférieure, ce qui est en accord avec les bilans carbone obtenus à la Figure 4-21 et à la Figure 3-8 du chapitre 3. De manière générale, la Figure 4-21

montre que l'augmentation de la concentration de matière organique a une influence négative sur la gazéification du carbone. En effet, la fraction de carbone converti en gaz diminue de 75% à 56% lorsque la concentration de glycérol augmente de 5% à 32% en masse (environ 6,5 fois). Cependant, la quantité de gaz produite par la gazéification d'une solution à 32% en masse de glycérol est 4,5 fois plus importante que celle obtenue avec une solution à 5% en masse (non montré). En ce sens, la quantité totale de gaz récupéré est alors plus importante. Le taux de gazéification du carbone vers la phase gaz est bien plus élevé dans le cas du glycérol par rapport au glucose. Plus précisément, pour une solution à 19% en masse de glycérol, ce taux vaut 60%, alors que, pour une solution à 20% en masse de glucose, il est seulement de 37% (Partie 3.2.3). Le carbone dans la phase liquide est sous forme de carbone organique (COT) et de carbone inorganique (CI). Les taux de conversion en COT et CI diminuent légèrement quand la concentration augmente. Cependant, les quantités de COT et CI augmentent quasiment proportionnellement avec la concentration initiale de glycérol dans la solution. Par exemple : pour des solutions à 5% et à 32% en masse (rapport = 6,4), le COT résiduel vaut respectivement $1,4 \text{ g L}^{-1}$ et $9,1 \text{ g L}^{-1}$ (rapport = 6,5).

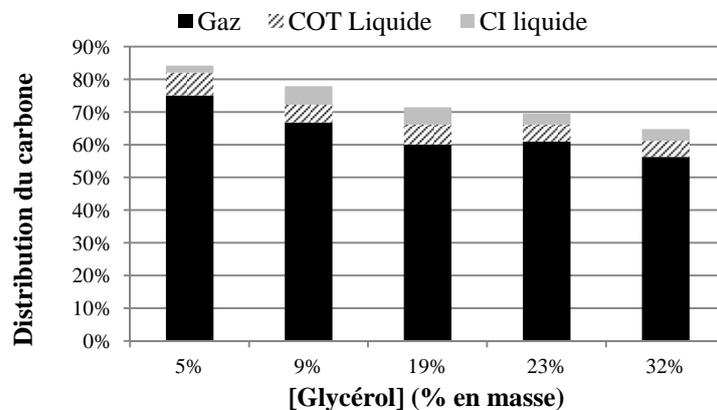


Figure 4-21 : Influence de la concentration de glycérol sur la distribution du carbone (525°C, 25 MPa, 60 min, [glycérol]=5-32% en masse, [glycérol]/[K₂CO₃]=5 en mole).

Le taux de COT rémanent varie entre 7 et 5% pour le glycérol alors que le COT diminue de 6 à 0% en augmentant la concentration de glucose. Les comportements entre les deux substances semblent donc différents. L'augmentation de la concentration de matière organique en phase liquide (glycérol ou glucose) induit en général une formation de solide plus importante, ceci est particulièrement vérifié dans le cas du glucose. Plus la quantité de solide formé augmente, plus la quantité de matière organique soluble à gazéifier va diminuer. Par conséquent, le taux de

conversion du carbone vers la phase gaz chute. Cette théorie se vérifie bien dans le cas de solutions de glucose (Figure 3-8). Par contre, la gazéification de solutions de glycérol forme une très faible quantité de solide qui n'augmente pas de manière significative avec la concentration. De plus, la conversion de la matière organique dans la phase liquide dans l'eau supercritique reste quasiment constante lorsque la concentration augmente. Autrement dit, la part de glycérol donnant lieu à des composés organiques solubles est à peu près équivalente quelle que soit la concentration initiale. Dans le même temps, la part de carbone récupérée dans la phase gazeuse diminue, ceci induit donc que l'augmentation de la concentration initiale en glycérol favorise la conversion du carbone vers une phase huileuse essentiellement. Ceci n'est pas gênant, car la gazéification du carbone présent en phase liquide est plus aisée qu'en phase solide. De plus, l'huile collant sur les parois se nettoie plus facilement en procédé batch que le solide. Dans l'optique d'un procédé continu, une étude plus approfondie de la viscosité de cette huile serait nécessaire de manière à obtenir le taux de cisaillement. En effet, pour un réacteur piston industriel par exemple, l'ajustement du débit pourrait permettre d'entraîner l'huile avec la phase aqueuse, et donc d'éviter des problèmes d'accumulation sur les parois qui contribueraient à déstabiliser les transferts thermiques.

Composition du gaz

Dans le cas des solutions de glucose, l'augmentation de la concentration initiale induisait une diminution importante de la conversion du glucose en gaz et plus particulièrement en hydrogène.

La Figure 4-22 montre la variation du taux de conversion en gaz en fonction de la concentration initiale de glycérol. L'augmentation de la concentration de glycérol réduit globalement le taux de conversion du carbone et de l'hydrogène en phase gaz. Concernant H_2 et CO_2 , les taux diminuent respectivement de 32 à 21% et de 46 à 30% lorsque la concentration de glycérol augmente de 5 à 32% en masse. Les taux de conversion en méthane et éthane varient très peu et se stabilisent à environ 13% et 9%. Le taux de conversion en propane semble se stabiliser à 7%, malgré l'absence de C_3H_8 dans le produit gazeux pour les solutions à 9 et 19% en masse (profil confirmé par reproductibilité). L'éthylène n'est présent qu'à l'état de traces (1%) pour les solutions de 5 à 25% puis il disparaît.

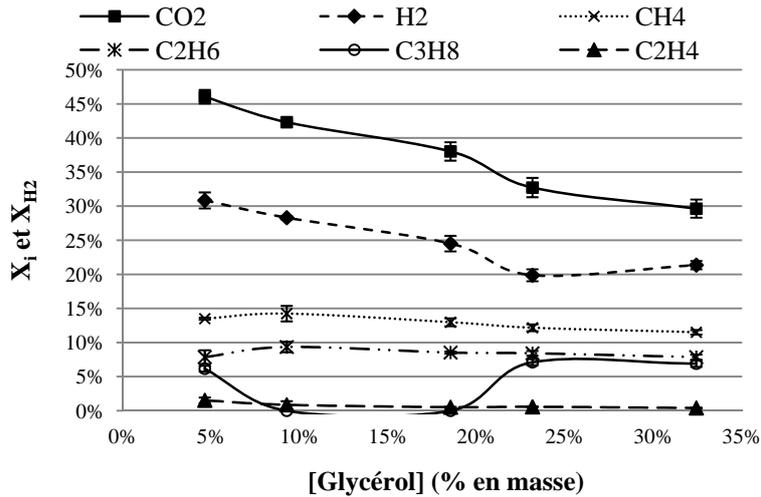


Figure 4-22 : Influence de la concentration du glycérol sur le taux de conversion du carbone en gaz i (X_i) et le taux de conversion de l'hydrogène en H_2 (X_{H_2}) (525°C, 25 MPa, 60 min, [glycérol]=5-36% en masse, [glycérol]/[K₂CO₃]=5 en mole).

La diminution du taux de conversion en hydrogène avec l'augmentation de la concentration initiale est en accord avec la bibliographie [10]. Les auteurs ont noté l'augmentation de la production de CO au cours de leurs expériences, ce qui n'est pas le cas dans nos conditions opératoires en présence du catalyseur alcalin. Byrd *et al.* [12] ont montré qu'à une température plus élevée (800°C, 24,1 MPa, catalyseur Ru/Al₂CO₃), une conversion complète du glycérol en produits gazeux a été obtenue, même pour des concentrations de glycérol très importantes (40%). Dans leur cas, les rendements expérimentaux de production des différents gaz sont proches des valeurs théoriques de l'équilibre thermodynamique (calculs effectués avec l'équation de Peng-Robinson). Malgré que la quantité initiale de composé organique soit néfaste vis-à-vis des performances de la gazéification, une très haute température permet cependant de réaliser efficacement la gazéification de solutions fortement chargées.

Evaluation énergétique du gaz produit

La Figure 4-23 permet de retranscrire la composition de la phase gazeuse en termes de capacité énergétique du gaz produit. L'efficacité énergétique (histogramme) diminue lorsque la concentration de glycérol augmente. Cependant, le profil observé de diminution n'est pas linéaire. Cette valeur globale est composée du rendement énergétique de différents gaz pour lesquels le profil individuel est différent. En effet, les rendements énergétiques sur l'hydrogène et le méthane ont tendance à diminuer, pour l'éthane et l'éthylène ils restent constants et, lorsque le propane apparaît, son

rendement est stable. Donc le rendement global semble diminuer et les variations observées sont en grandes parties dues au contenu en propane.

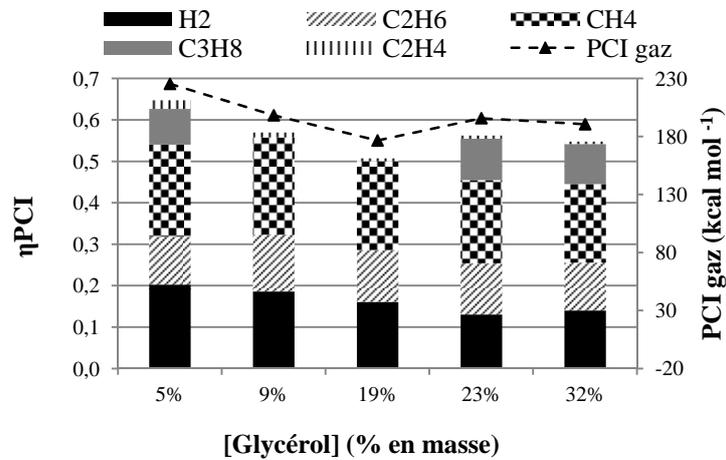


Figure 4-23 : Influence de la concentration du glycérol sur l'efficacité énergétique et le PCI global de gaz (525°C, 25 MPa, 60 min, [glycérol]=5-36% en masse, [glycérol]/[K₂CO₃]=5 en mole).

Le PCI global du gaz diminue légèrement avec l'augmentation importante de la concentration de glycérol. En effet, le PCI du gaz obtenu diminue de 15% entre les solutions de 5 et 32% en masse. Par contre, la comparaison des PCI des gaz issus de solutions de glucose à 5 et 20% en masse montre une diminution de 40%. L'effet de la concentration sur l'efficacité de la gazéification et la qualité du gaz dépend aussi de la nature de la molécule à traiter.

Lorsque la concentration de glycérol augmente de 5 à 32%, l'efficacité de la gazéification du glycérol diminue de 86 à 58% (non montré). En conséquence, l'efficacité énergétique diminue de 0,65 à 0,55 (Figure 4-23). Pourtant, l'énergie amenée par le produit gazeux pour la solution de 32% (279 kcal) est 5,4 fois plus importante que celle de 5% (51 kcal). De cette façon, la gazéification d'une solution de glycérol de haute concentration est bien plus rentable que celle de faible concentration pour le même volume de réacteur.

Les résultats précédents indiquent que la concentration de glycérol exerce une limitation majeure pour le procédé. Une faible concentration favorise la gazéification de glycérol et la production d'hydrogène. A l'inverse, une concentration importante de glycérol réduit la conversion de carbone en CO₂ et d'hydrogène en H₂, néanmoins, elle a peu d'influence sur la conversion en hydrocarbures légers. La meilleure efficacité de gazéification pour les expériences se déroulant à 525°C et 25 MPa

pendant 60 min a été obtenue avec une solution à 5% en masse. Mais comme le montre la bibliographie, le temps de réaction influence à la fois l'atteinte de l'équilibre thermodynamique et l'avancement de la réaction en termes de cinétique. Notamment, les résultats publiés en réacteurs continus indiquent que le glycérol est converti efficacement en des temps très courts de l'ordre de la seconde [5], [12]. Des temps si faibles ne peuvent être étudiés en réacteur batch, mais l'influence du temps de réaction dans une gamme de l'ordre de la minute à l'heure peut être réalisée.

4.2.5 Influence du temps de réaction

Les expériences sont menées dans les mini réacteurs à 525°C et 25 MPa. Une solution de glycérol de 5% et de K_2CO_3 de 1,5% en masse est utilisée afin d'examiner l'influence du temps de réaction. Chaque manipulation est réalisée pour un temps donné allant de 3 à 120 min. La Figure 4-24 présente la distribution du carbone entre les phases liquides et gaz en fonction du temps de réaction.

Bilan sur le carbone

La distribution du carbone en fonction du temps de réaction est présentée dans la Figure 4-24.

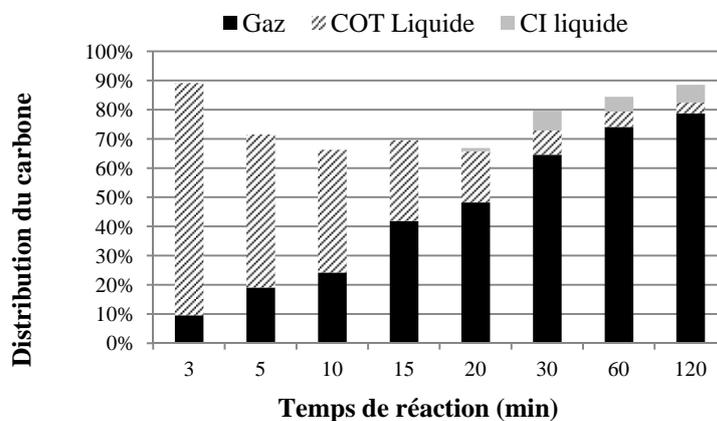


Figure 4-24 : Influence du temps de réaction sur la distribution du carbone (525°C, 25 MPa, 3-120 min, [glycérol]=5% en masse, $[K_2CO_3]=1,5$ % en masse).

La Figure 4-24 montre que la fraction de carbone converti en gaz (X_c) augmente dramatiquement de 10% à 48% entre 3 et 20 min de réaction, puis il augmente plus modérément jusqu'à 78% lorsque le temps de réaction atteint 120 min. L'écart de X_c entre 60 et 120 min n'est que de 5%. Parallèlement, la part de COT en phase liquide diminue de 80% à 5% de 3 à 60 min et atteint 4% à 120 min. Le glycérol n'est

converti en carbone inorganique qu’à partir de 20 min, le X_{CI} augmente de 1% à 7% pendant 10 min, puis il se stabilise à environ 6%. L’augmentation de X_{CI} est cohérente avec la diminution de X_{COT} résiduel. De manière globale, le bilan effectué sur le carbone après analyse des phases gaz et liquide est compris entre 65 et 89%. Les valeurs les plus élevées sont obtenues aux extrémités : aux temps les plus courts ou les plus longs. Entre 5 et 20 min de réaction, le bilan matière sur le carbone n’excède pas 70%. Ceci semble indiquer que la production d’huile et de solide a lieu très rapidement sous ces conditions opératoires. Le phénomène de diminution puis d’augmentation du bilan matière sur le carbone peut être expliqué par la non-homogénéité de la température dans les mini-autoclaves au début de la réaction. En effet, la température intérieure de l’autoclave n’a pas parfaitement atteint 525°C, alors une certaine quantité de solide formé est observée. Plus le temps augmente, plus la température s’homogénéise et le solide est gazéifié. Les résultats précédents indiquent que 20 min de temps de réaction est plus rentable pour la gazéification du glycérol et à 60 min, le système n’évolue globalement presque plus. Cependant le bilan n’est réalisé que sur le carbone et nécessite d’analyser la composition de la phase gazeuse pour déterminer l’efficacité à la production d’hydrogène (Figure 4-25).

Composition du gaz

La Figure 4-25 montre que H_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 et C_3H_8 sont les principaux produits gaz.

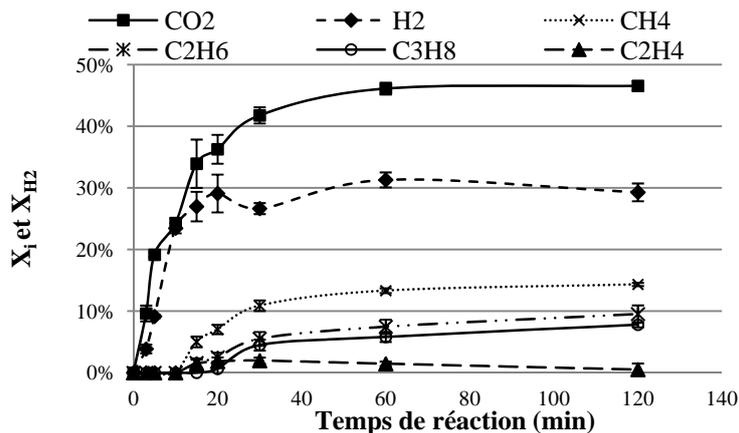


Figure 4-25 : Influence du temps de réaction sur le taux de conversion du carbone en gaz i (X_i) et le taux de conversion de l’hydrogène en H_2 (X_{H_2}) (525°C, 25 MPa, 3-120 min, [glycérol]=5% en masse, [K_2CO_3]=1,5 % en masse).

Les taux de conversion du carbone en gaz i et celui de l’hydrogène en H_2 augmentent selon un profil logarithmique au cours du temps. Pendant les premières 20 min, les taux de conversion en H_2 et en CO_2 augmentent rapidement à 29% et 36%, puis cette

tendance se ralentit progressivement pendant 40 min, enfin, ils se stabilisent respectivement à 31% et 46% après 60 min. CH₄ apparaît au bout de 10 min, puis son taux de conversion augmente rapidement jusqu'à 30 min, pour se stabiliser à 60 min à environ 13%.

Les résultats montrent clairement que la cinétique de réaction influence fortement la production d'H₂ pendant les premiers instants de la réaction car jusqu'à 15 min environ les taux de conversion en H₂ et CO₂ sont quasi équivalents. La Figure 4-25 montre qu'à partir de 15 min les taux de conversion en H₂ et CO₂ se différencient, tandis que le méthane fait son apparition. La réaction de méthanation du CO₂ et/ou du CO n'est donc visiblement pas favorisée dans les premiers instants de la réaction. Par contre, pour ces réactions, la stœchiométrie impose respectivement 4 fois ou 3 fois plus d'hydrogène. Ceci explique que le taux de conversion en hydrogène se stabilise à une valeur bien inférieure à celle du dioxyde de carbone. Dans ces conditions, le monoxyde de carbone n'est pas quantifiable. Ceci peut être alors dû à sa consommation spontanée selon la réaction de méthanation, mais seulement à partir de 10 min de réaction, ou bien la production de CO est extrêmement faible. A partir de 15 min, la conversion du glycérol en méthane augmente tandis que la conversion en hydrogène se stabilise ce qui influence le pouvoir calorifique du gaz.

Evaluation énergétique du gaz produit

Selon les résultats précédents, un temps de réaction de 20 à 30 min présente un meilleur rapport énergie consommée/énergie produite au travers du gaz (Figure 4-26).

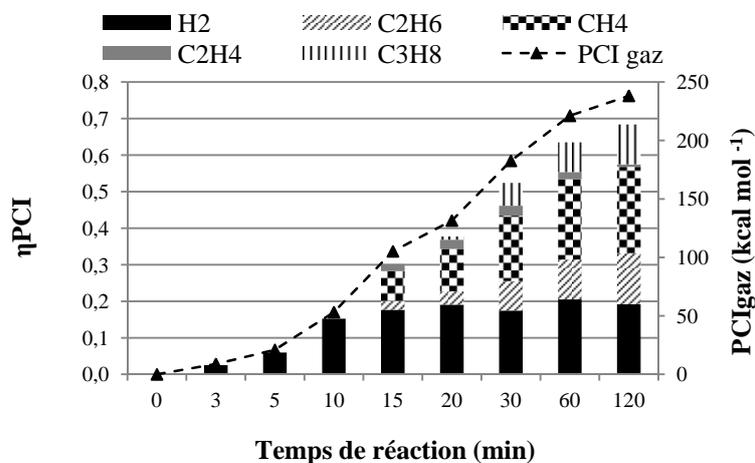


Figure 4-26 : Influence du temps de réaction sur l'efficacité énergétique et le PCI global de gaz (525°C, 25 MPa, 3-120 min, [glycérol]=5% en masse, [K₂CO₃]=1,5 % en masse).

Un temps de réaction plus long améliore la gazéification du glycérol et réduit la quantité de solide formé, mais conserve une production d'hydrogène à peu près constante.

Les réacteurs utilisés dans cette étude ont permis d'étudier de manière prospective l'effet des conditions opératoires sur la production d'hydrogène à partir de solutions de glycérol. Cependant la technologie utilisée ne permet pas d'extrapolation industrielle puisque le réacteur n'est ni instrumenté ni agité. La partie suivante va permettre d'effectuer un changement d'échelle sur le réacteur en utilisant un facteur 100 : passage du réacteur de 5 mL à l'autoclave de 500 mL.

4.3 Production d'hydrogène à partir de solutions de glycérol en réacteur agité discontinu

Dans cette partie, les expériences sont réalisées dans un réacteur discontinu (100 fois plus volumineux) afin d'étudier l'effet du facteur d'échelle en batch et d'examiner l'influence des autres paramètres opératoires tels que l'agitation (vitesse de rotation de l'agitateur) et le temps de chauffe. L'analyse des performances de la gazéification est menée selon les mêmes paramètres qu'avec les réacteurs batch de petite échelle.

4.3.1 Influence de la vitesse d'agitation

Les expériences ont été conduites dans l'autoclave de 500 mL à 450°C, 25 MPa, avec une solution de glycérol de 5% en masse et de K_2CO_3 à 1,5% en masse. Le volume de liquide introduit a été de 70 mL occupant une hauteur de 21 mm. L'agitateur tourne à 5 mm du fond de réacteur.

La vitesse de rotation de l'agitateur a été fixée à 500, 1000 et 1500 tour min^{-1} . Pour réaliser ces expériences, un temps de 45 min est nécessaire pour atteindre la température de 450°C. La gazéification a été alors menée pendant 60 min à la température de consigne. Un temps de refroidissement naturel de 6 heures est nécessaire. L'échantillon gazeux est récupéré et analysé après le refroidissement.

Régime d'écoulement

L'influence de la variation des propriétés de l'eau sur le régime d'écoulement à l'intérieur de réacteur a été étudiée en calculant le nombre de Reynolds pour différentes vitesses de rotation de l'agitateur. Les cas extrêmes suivants ont été

choisis : eau à 20°C (conditions normales) et à l'état supercritique (conditions expérimentales). La définition du nombre de Reynolds en présence d'agitateur est :

$$Re = \frac{\rho \times N \times D^2}{\mu} \tag{Équation 4-2}$$

Où : ρ est la masse volumique, kg m^{-3} ; N est la vitesse de rotation du agitateur, s^{-1} ; D est le diamètre du mobile d'agitation, m ; μ est la viscosité dynamique Pa s .

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

N (tour min^{-1})	Re	
	Liquide	Supercritique
500	$1,4 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^4$
1000	$3 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^4$
1500	$4 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^5$

Tableau 4-6 : Le nombre de Reynolds en fonction de la vitesse de rotation de agitateur pour l'eau aux conditions normal (25°C, 0,101325 MPa) et l'eau en supercritique (450°C, 25 MPa).

Par définition, le régime est turbulent lorsque le nombre du Reynolds est supérieur à 10^4 ([16]) ; or les résultats du calcul montrent que le régime d'agitation du fluide dans le réacteur ne change pas dramatiquement au passage en phase supercritique du fluide contenu dans l'autoclave, situation confirmée par les résultats expérimentaux.

Bilan sur le carbone

La Figure 4-27 montre l'influence de la vitesse de rotation sur la distribution du carbone (a) et les taux de conversion du carbone en gaz i et le taux de conversion de l'hydrogène en H_2 (b). Comme le montre la Figure 4-27 (a), la vitesse de rotation de l'agitateur influence très peu la gazéification du glycérol. En effet, la distribution du carbone en gaz et en liquide se stabilise autour de 33% et 60% lorsque la vitesse de rotation augmente. Parallèlement, peu d'huile et de solide sont formés. Ces résultats sont en accord avec les résultats d'expériences conduites dans les mini-autoclaves où le X_C vaut 29% (partie 4.2.1). Par contre, le bilan matière global sur le carbone est toujours supérieur avec le grand autoclave ($> 85\%$) et augmente légèrement. Ceci s'explique par le fait que les pertes sont minimisées dans le grand autoclave par le facteur d'échelle de 100.

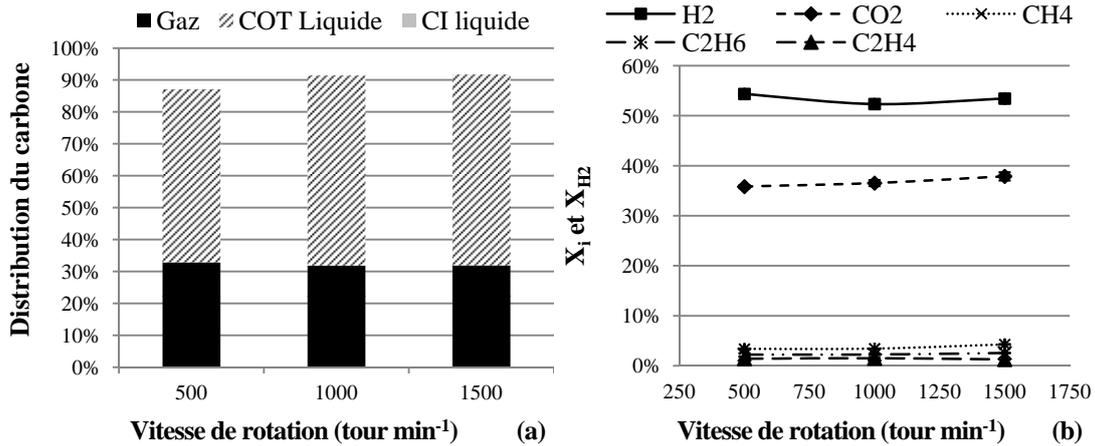


Figure 4-27 : Influence de la vitesse de rotation sur la distribution du carbone (a), le taux de conversion du carbone en gaz i (X_i) et le taux de conversion de l'hydrogène en H_2 (X_{H_2}) (b) (450C, 25 MPa, 60 min, [glycérol]=5% en masse, $[K_2CO_3]=1,5$ % en masse, 500, 1000, 1500 tour min⁻¹).

Composition du gaz

La Figure 4-27 (b) montre le taux de conversion du carbone en gaz i et celui de l'hydrogène en H_2 en fonction de la vitesse d'agitation. La variation observée pour ces deux paramètres en fonction de la vitesse d'agitation est faible. L'homogénéité de l'eau supercritique, qui représente une phase unique, peut expliquer cette faible influence.

En comparant les taux de conversion obtenus avec les deux procédés, il advient que les X_{CO_2} et X_{H_2} issus de l'expérience dans le grand autoclave (37% et 52%) sont bien plus importants que ceux relevés avec les mini-autoclaves (26% et 22%). Ceci peut s'expliquer par plusieurs raisons. 1. Les temps de montée en température et de refroidissement du grand autoclave sont plus importants qu'avec les mini-autoclaves, autrement dit, le temps de contact dans le réacteur est plus long. 2. Le rôle de la paroi métallique vis-à-vis de la catalyse peut être différent entre les deux systèmes considérés. D'une part, même si un bécher en inox est utilisé, les doigts de gant ainsi que l'agitateur du grand autoclave sont constitués d'inconel, ce qui peut modifier les effets catalytiques. D'autre part, « l'histoire » de ces parois peut être différente, malgré un nettoyage soigné, les précédentes campagnes peuvent avoir modifié chimiquement la surface interne du réacteur. 3. Comme énoncé dans la partie 2, la détermination du volume de gaz est réalisée de manière différente, dans un cas par calcul (mini-autoclave) dans l'autre cas par mesure directe (grand autoclave). La précision étant donc différente, elle influence le bilan matière. De la même manière, la récupération de la phase liquide conduit à des pertes (quelques gouttes) moins

significatives dans le cas du grand réacteur (70 mL de solution) par rapport aux mini réacteurs (0,3 mL). C'est donc un ensemble de facteurs qui contribuent à « l'effet d'échelle » et qui mériteraient d'être étudiés plus en profondeur.

L'efficacité énergétique et le PCI du gaz se stabilisent à 0,45 et 155 kcal par mol de glycérol (non montré). Ces valeurs sont bien plus élevées que celles calculées dans le cas des mini-autoclaves (0,14 et 63 kcal mol⁻¹). Cette différence s'explique essentiellement par la contribution de H₂.

En conclusion, la vitesse d'agitation n'est pas un paramètre influant la gazéification de glycérol en eau supercritique : 500 tour min⁻¹ a le même effet que 1500 tour min⁻¹. Le nombre de Reynolds calculé montre que le régime d'écoulement est turbulent pour ces différentes vitesses de rotation. Par contre, cette première série d'expériences met en évidence des différences entre les résultats obtenus dans les deux procédés discontinus. Un autre point important différenciant ces deux procédés est la vitesse de chauffe et de refroidissement.

4.3.2 Influence du temps de chauffe

Les expériences sont conduites dans l'autoclave de 500 mL à 450°C, 25 MPa, avec une solution de glycérol à 5% en masse et de K₂CO₃ à 1,5% en masse. La vitesse de rotation de l'agitateur est maintenue à 1500 tour min⁻¹. Le temps de chauffe est contrôlé en réglant la puissance de la résistance électrique à 50% ou 100%. La chauffe est arrêtée dès que la température atteint 450°C et le milieu réactionnel est refroidi par dissipation de la chaleur dans l'environnement puis le gaz est collecté, le liquide prélevé et l'ensemble analysé.

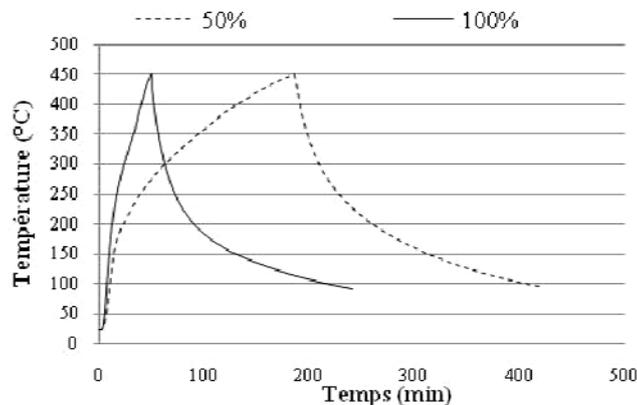


Figure 4-28 : Profil de température au cours de temps (450°C, 25 MPa, [glycérol]=5% en masse, [K₂CO₃]=1,5 % en masse, 1500 tour min⁻¹, 50% et 100% puissance de résistance électrique).

La Figure 4-28 montre le profil de température au cours du temps. Les temps de chauffe correspondent à environ 180 min (vitesse moyenne $2,4^{\circ}\text{C min}^{-1}$) et 45 min (vitesse moyenne $9,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$) pour respectivement 50 et 100% de puissance. Les temps de refroidissement sont déterminés par les échanges thermiques entre l'équipement et l'environnement. L'étape de refroidissement peut être séparée en trois périodes en fonction de la vitesse de descente en température. La vitesse de refroidissement est en moyenne de $11,4^{\circ}\text{C min}^{-1}$ pour la première zone (de 450 à 300°C), puis de $3,6^{\circ}\text{C min}^{-1}$ pour la deuxième zone ($300\text{-}200^{\circ}\text{C}$) et enfin de $0,8^{\circ}\text{C min}^{-1}$ pour la troisième étape (200 à 100°C). Dans les conditions de l'essai, le processus de refroidissement se déroule à la même vitesse pour les deux expérimentations et il a probablement les mêmes conséquences sur les transformations physico-chimiques du milieu.

Bilan sur le carbone

La Figure 4-29 (a) montre la répartition du carbone entre les phases liquides et gaz lorsque le temps de chauffe de la solution varie.

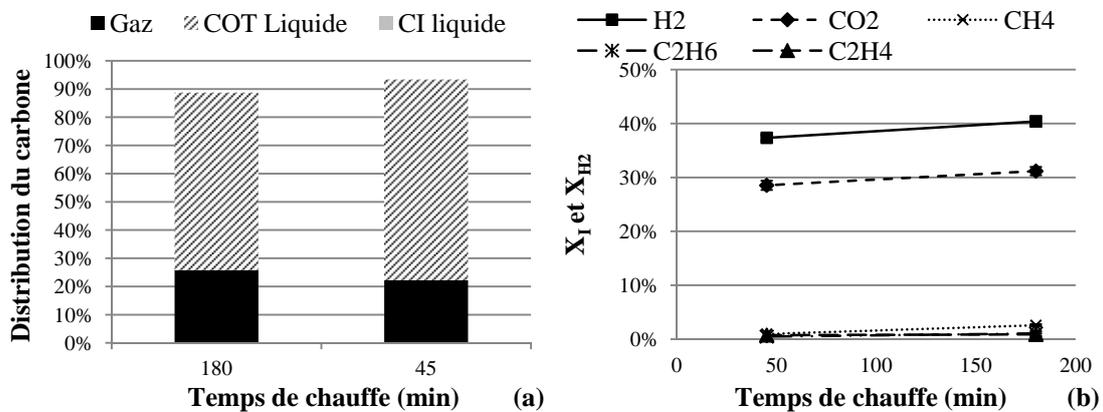


Figure 4-29 : Influence du temps de chauffe sur la distribution du carbone (a), le taux de conversion du carbone en gaz i (X_i) et le taux de conversion de l'hydrogène en H_2 (X_H) (b) (450°C , 25 MPa, [glycérol]=5% en masse, $[\text{K}_2\text{CO}_3]=1,5\%$ en masse, $1500\text{ tour min}^{-1}$, 50% et 100% puissance de résistance électrique).

La présence d'une partie du carbone dans la phase gaz indique que la conversion partielle (gazéification) du glycérol se produit déjà au cours des phases de montée et de descente en température. Les quantités de carbone transformé vers la phase gazeuse représentent 26% et 22% pour les temps de chauffe de 180 et 45 min. La distribution du carbone dans la phase gaz lors de l'expérience conduite pendant 60 min dans le grand autoclave (partie 4.3.1) valait 32%. En admettant que la période de

chauffe permet de transformer déjà 22% du carbone initial vers la phase gaz (Figure 4-29) ; il apparaît que la phase de montée en température influence la majeure partie du phénomène de gazéification. Ce résultat est en accord avec le dosage du glycérol contenu encore en solution, qui est très faible lorsque la température de consigne est atteinte. La même figure montre aussi qu'un temps de chauffe plus long produit plus de gaz, cependant, cette influence est moins significative.

Composition du gaz

La Figure 4-29 (b) montre que la durée du temps de chauffe fait varier légèrement la composition du gaz. Les taux de conversion de C en CO₂ et CH₄ et celui de H en H₂ augmentent très faiblement lorsque le temps de chauffe est allongé, cependant, ceux de C₂H₄ et C₂H₆ se stabilisent.

La Figure 4-30 montre la variation de la température, de la pression et de la valeur absolue du logarithme du produit ionique de l'eau pure en fonction du temps de montée en température dans le grand réacteur (vitesse élevée, puissance 100%). La figure correspondant à la puissance de chauffe de 50% n'est pas représentée car les courbes sont équivalentes du point de vue des couples température/pression, mais décalées dans le temps puisque la durée de la montée en température s'étale sur un temps plus long.

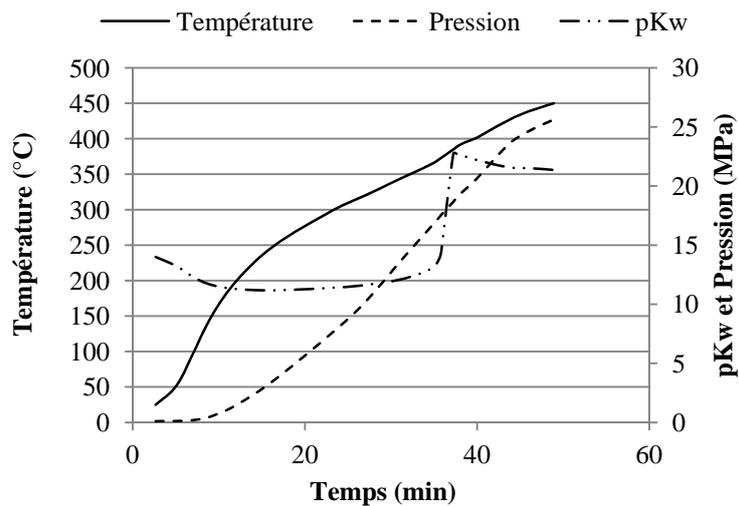


Figure 4-30 : Variation de la température relevée lors de la phase de monte en température d'une solution du glycérol-la pression mesuré du système est aussi reportée ainsi que le pKw calculé à chaque temps à partir des valeurs des valeurs de T et P (450°C, 25 MPa, [glycérol]=5% en masse, [K₂CO₃]=1,5 % en masse, 1500 tour min⁻¹, 50% et 100% puissance de résistance électrique).

De 0 à 35 min, la valeur du pK_w passe par un minimum d'environ 11, en restant inférieur à 14. Ceci signifie que le pouvoir de solvatation et d'ionisation de l'eau est élevé. Les sels (catalyseur) sont donc probablement parfaitement dissous. Dans cette zone, les mécanismes réactionnels impliquant la production de gaz sont donc majoritairement d'ordre ionique puisque le pK_w est compris entre 11 et 14. Au delà de ce temps, le couple de température et pression dans le réacteur implique une forte augmentation du pK_w jusqu'à 22,7. Cette valeur diminue ensuite légèrement autour de 21,4. A partir de 35 min, les réactions mises en jeu dans le milieu réactionnel sont donc régies majoritairement par des mécanismes radicalaires. Les différences observées concernant la production de gaz entre les deux vitesses de montée en température sont probablement dues aux différents mécanismes mis en jeu. En effet, en fonction de la vitesse de montée en température, le temps pendant lequel les mécanismes radicalaires et ioniques peuvent dominer sont alors plus ou moins longs et donc ne conduisent pas au même degré d'avancement des équilibres du milieu réactionnel. Les courbes de la Figure 4-30 montrent l'importance du contrôle des processus physico-chimiques par des paramètres opératoires tels que l'intensité des échanges thermiques. Les processus en continu sont considérés plus adaptés pour la maîtrise de ce paramètre.

Ces résultats indiquent que la gazéification du glycérol (et pas seulement sa décomposition) se produit déjà de manière non négligeable pendant la chauffe et le refroidissement expérimentés. Les taux de conversion de carbone et d'hydrogène à 45 min (chauffe rapide) et à 180 min (chauffe lente) sont très peu différents (Figure 4-29). L'expérience réalisée à une vitesse de chauffe lente nécessite une puissance 2 fois inférieure à celle nécessaire à la réalisation de l'expérience de chauffe rapide. Le temps de fonctionnement est 4 fois supérieur lorsque la vitesse de chauffe est lente. Donc globalement, pour réaliser chaque expérience, l'énergie nécessaire (produit puissance temps) est 2 fois supérieure pour l'expérience à vitesse de chauffe lente. De ce fait, la rentabilité énergétique n'est pas démontrée à vitesse de chauffe plus lente.

4.3.3 Conclusions

La gazéification du glycérol a été étudiée avec deux types de réacteurs discontinus présentant un facteur d'échelle de 100. Alors que le grand autoclave est instrumenté pour suivre la pression et la température au sein du milieu réactionnel et que les

aspects hydrodynamiques et de chauffe peuvent être contrôlés, les mini-autoclaves permettent de mettre en œuvre un balayage des conditions opératoires de manière plus flexible. Les résultats obtenus avec les deux procédés montrent que les paramètres opératoires tels que la température, le temps de réaction, la charge organique ne sont pas indépendants. En effet, le couple température/pression influence la densité et le produit ionique de l'eau aux conditions sélectionnées. Ceci a pour effet de favoriser des réactions ioniques ou radicalaires. Le pK_w de l'eau pure varie entre 21,5 et 23,3 pour les conditions limites de température utilisées : 450°C, 25 MPa et 600°C, 25 MPa. Les réactions mises en jeu dans ces conditions sont donc liées à des mécanismes radicalaires. Par ailleurs, les travaux publiés dans la littérature se situent à des couples température/pression variés impliquant alors des mécanismes différents. En effet, Bülher *et al.* [5] avaient travaillé à 450°C et 45 MPa, le pK_w dans ce cas valait 14,7. Cette valeur justifie effectivement que les mécanismes proposés par les auteurs soient de nature ionique. De ce fait, les comparaisons des résultats et des mécanismes réactionnels doivent être mis en relation avec les propriétés de l'eau aux conditions de gazéification, notamment son produit ionique. Le temps nécessaire à l'atteinte de la température de consigne est aussi un élément important car elle influence les mécanismes des réactions qui peuvent se déclencher pendant la chauffe (Figure 4-30).

La quantité de matière introduite dans le réacteur détermine, lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint [12], [13], les compositions des phases liquides et gazeuses. De son côté, le catalyseur influence la cinétique de la réaction ou abaisse la température de réaction pour une cinétique constante. Cependant, le catalyseur alcalin, qui est initialement parfaitement dissous dans la solution, est sensible à la variation de la valeur de la constante diélectrique de l'eau chauffée sous pression. Il peut donc éventuellement précipiter lorsque l'eau supercritique n'est plus en mesure de le solubiliser (Figure 4-30, pK_w montré, ϵ non montré). Dans ce cas de figure, le catalyseur n'agit plus selon une catalyse homogène, mais selon une catalyse hétérogène, mais son efficacité vis-à-vis de la réaction du « water gas shift » n'est alors pas démontrée. Par contre, l'hydrodynamique du réacteur étudiée en faisant varier la vitesse d'agitation dans le grand autoclave semble influencer faiblement la capacité de gazéification et la composition du gaz. Ceci indique que malgré l'homogénéité de la phase supercritique, des écarts à cette homogénéité peuvent

exister dans le grand réacteur, par exemple à cause de la différence, légère certes mais significative, de température relevée par les thermocouples entre le fond et le sommet du réacteur. S'ajoute à cela l'éventualité de la précipitation des sels qui rendrait le système biphasique et donc influençable par l'hydrodynamique.

Concernant l'extrapolation des résultats obtenus avec les mini-autoclaves vers le grand autoclave, des différences apparaissent entre les résultats. Comme précisé précédemment, ces différences sont liées en grande partie au temps de montée et descente en température et aux pertes générées par le faible volume des mini-autoclaves. L'hydrodynamique semble malgré tout jouer un rôle au cours des expériences menées dans le grand autoclave, autant lors de la montée en température que lorsque la phase supercritique est établie, ce qui indique que le design des réacteurs présente une grande importance. Dans ce cadre les facteurs d'échelle entre les deux réacteurs ne peuvent pas conduire à une simple extrapolation des résultats.

4.4 Gazéification du glycérol en procédés batch et continus

Une comparaison succincte des performances de gazéification du glycérol entre un procédé continu et discontinu sera discutée dans cette partie à travers l'influence du catalyseur sur ces deux procédés. K_2CO_3 et NaOH sont choisis comme catalyseurs alcalins. K_2CO_3 est largement utilisé dans des applications de gazéification [17]. NaOH est une impureté présente dans le glycérol brut et, NaOH étant un alcalin, il peut également jouer le rôle de catalyseur pour la gazéification de glycérol. Le réacteur continu de 100 mL (ICMCB ; détail voir la partie 2.1.3) et l'autoclave de 500 mL (EMAC) sont utilisés.

Pour le pilote continu, la température et la pression sont maintenues à 450°C et à 25 MPa. La concentration de glycérol est fixée à 5% en masse, les quantités de K_2CO_3 ou de NaOH représentent 1,5% en masse. L'échantillon gazeux est prélevé 45 min après l'atteinte du régime permanent (T et P constantes). Avec un débit d'alimentation de 550 g h⁻¹, le temps de passage dans le réacteur est d'environ 1,2 min aux conditions supercritiques.

Pour les expériences conduites en réacteur batch (500 mL), les conditions opératoires sont identiques à celles du procédé continu sauf la concentration de NaOH qui a été adaptée et réduite à 400 ppm (problèmes de précipitation). La solubilité de NaOH est

faible en eau supercritique et le risque d’obstruction par précipitation très important [18]. Le temps de séjour à 450°C est de 60 min.

4.4.1 Production globale spécifique de gaz

Afin de comparer les productions spécifiques de gaz (débit moyen/volume de réacteur) des deux réacteurs utilisés dans le procédé continu et discontinu en présence de catalyseurs alcalins, nous avons choisi comme indicateur la production globale spécifique de gaz (Y : m³ gaz produit par (h×m³de réacteur)):

$$Y = \frac{\text{Volume de gaz produit}}{\text{Temps de fonctionnement} \times \text{Volume du réacteur}} \tag{Équation 4-3}$$

Il est évident que l’ordre de grandeur de l’indicateur ainsi défini sera plus grand pour le fonctionnement continu.

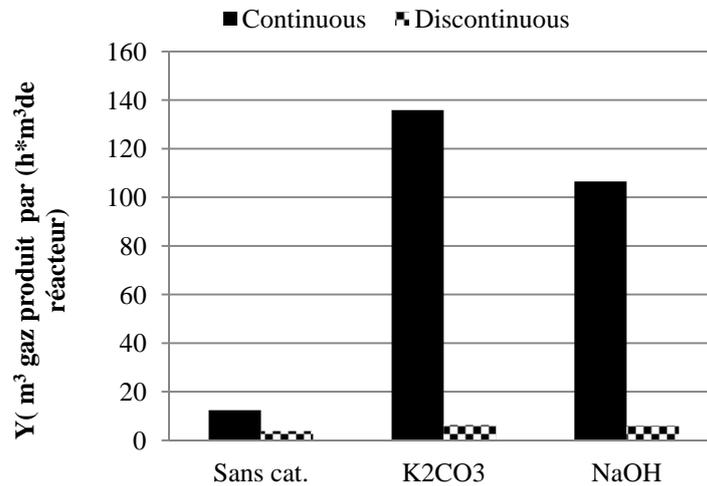


Figure 4-31 : Comparaison de la production globale spécifique de gaz lors de la gazéification d’une solution à 5% en masse de glycérol, avec ou sans catalyseur, en procédé continu et discontinu (450°C, 25 MPa et 550 g h⁻¹, [K₂CO₃]=1,5% en masse, [NaOH]=1,5% en masse (procédé continu), [NaOH]=0,04% en masse (procédé discontinu)).

La Figure 4-31 compare le paramètre Y des deux procédés, pour des expériences de gazéification menées sans catalyseur et en présence de K₂CO₃ ou NaOH. Les catalyseurs alcalins améliorent significativement la production de gaz pendant la gazéification en continu du glycérol ; en particulier avec K₂CO₃, la production globale est 11 fois plus importante que sans catalyseur et est 1,3 fois plus élevée qu’avec NaOH. En procédé discontinu, l’effet du catalyseur est identique au procédé continu (K₂CO₃> NaOH> Sans catalyseur), avec des valeurs de productivité assez proches. La production globale spécifique obtenue en présence de K₂CO₃ est légèrement plus importante qu’en présence de NaOH et 1,7 fois plus élevée que sans catalyseur. Quel

que soit le type de procédé, K_2CO_3 et dans une moindre mesure NaOH améliorent la production globale spécifique de gaz. En continu, le comportement à la gazéification est différent suivant que la réaction soit menée avec ou sans catalyseur. En batch, cette différence est fortement atténuée. Ce comportement différent entre les 2 procédés est très certainement dû au temps de séjour dans le réacteur. En effet, les temps de séjour sont de 1,2 min dans le réacteur continu et 60 min dans le batch, l'état d'avancement des réactions est certainement différent entre les deux procédés.

Les résultats de la Figure 4-31 montrent, comme anticipé, une bien meilleure productivité en gaz du volume de réacteur en fonctionnement continu, surtout en présence de catalyseur. Cependant, le débit de matière traité en continu représente 550 g h^{-1} ce qui conduit à des rendements de 0,05, 0,5 et 0,4 L de gaz par g de glycérol pour respectivement les expériences sans catalyseur, avec K_2CO_3 et NaOH. En batch, le réacteur traite 69 g de solution en une heure ce qui produit donc en moyenne 0,5, 0,9 et 0,9 L de gaz par g de glycérol pour respectivement les expériences sans catalyseur, avec K_2CO_3 et NaOH. Le procédé continu, avec un temps de réaction plus faible, ne permet probablement pas d'atteindre le même degré d'avancement vers l'équilibre chimique, mais la présence de catalyseur alcalin augmente fortement le rendement à la gazéification.

En présence de K_2CO_3 , le rapport entre le volume de gaz produit et le volume de liquide traité vaut 24 pour le procédé continu (13,3 L gaz pour 0,55 L de liquide) et 45 pour le procédé discontinu (3,9 L de gaz pour 0,07 L de liquide). Ceci indique que la rentabilité nette du procédé discontinu fonctionnant pendant 60 min est meilleure mais ne permet de traiter que de petits volumes.

4.4.2 Distribution du carbone

Afin de comparer de manière globale les résultats de gazéification, nous présentons les fractions de carbone converties en gaz et dosées comme COT rémanent en phase liquide.

La Figure 4-32 présente la distribution du carbone en fonction du procédé et de la nature du catalyseur. Environ 80-95% du carbone introduit se retrouve en phase gaz et en COT en phase liquide. En procédé continu, la fraction de carbone converti en gaz est très faible pour l'expérience sans catalyseur (3%), ce qui va de pair avec une fraction de carbone en COT résiduel élevée (85%). Dans ces conditions environ 10%

du carbone organique initial a été converti en carbone inorganique dans la phase liquide ou bien se retrouve en phase gazeuse ou solide. Le catalyseur alcalin améliore efficacement la conversion du carbone vers la phase gazeuse, avec 41% de carbone converti en présence de K_2CO_3 mais 24% en présence de NaOH. Dans ces conditions, le COT de la phase liquide représente respectivement 38% et 51% du carbone initial. Le bilan carbone s'élève alors à 79% en présence de K_2CO_3 et à 75% en présence de NaOH. Alors qu'en procédé continu, le X_{COT} résiduel est important en l'absence de catalyseur (85%), en présence de catalyseurs alcalins (K_2CO_3 et NaOH), le X_{COT} résiduel est compris entre 38 et 51%. Ceci indique donc que le catalyseur permet de transformer au moins près de 50% du carbone organique initial présent en phase liquide vers une autre phase (solide ou gaz). Le catalyseur K_2CO_3 est plus efficace que NaOH pour diminuer la part de COT de la phase liquide pour le procédé continu.

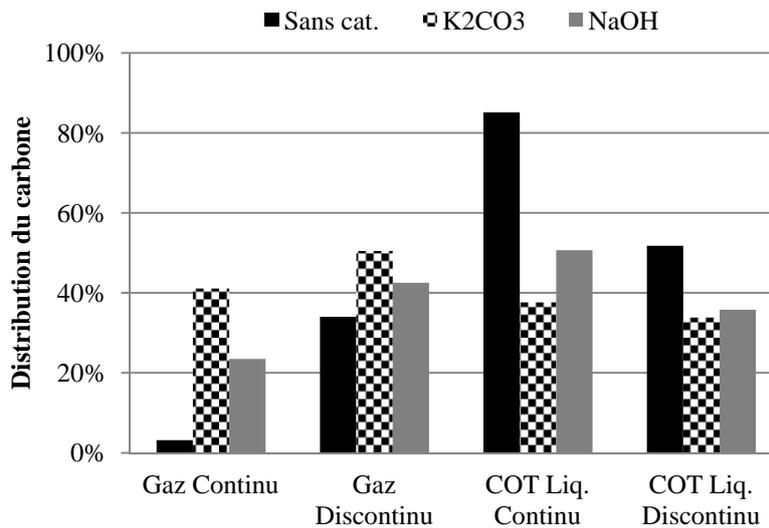


Figure 4-32 : Comparaison de la distribution du carbone en gaz et en COT liquide lors de la gazéification d'une solution à 5% en masse de glycérol, avec ou sans catalyseur, en procédé continu et discontinu (450°C, 25 MPa et 550 g h⁻¹, [K₂CO₃]=1,5% en masse, [NaOH]=1,5% en masse (procédé continu), [NaOH]=0,04% en masse (procédé discontinu)).

Pour le procédé discontinu, dont le temps de réaction est de 60 min, la présence de catalyseur améliore de manière moins significative la conversion du carbone vers la phase gazeuse en l'augmentant de 34% (sans catalyseur) à 43% (NaOH) et respectivement à 51% (K_2CO_3). La matière restant sous forme de carbone organique dans la phase liquide représente 52% (sans catalyseur), 34% (K_2CO_3) et 36% (NaOH). Le bilan carbone est considéré satisfaisant car dans le gaz et le liquide (COT) on

retrouve 86% du carbone initial dans le procédé sans catalyseur, 85% en présence de K_2CO_3 et 79% en présence de NaOH. Le catalyseur K_2CO_3 est légèrement plus efficace que NaOH pour la gazéification du glycérol.

La gazéification du carbone (X_c) est plus élevée pour le procédé discontinu que pour le procédé continu dans tous les cas, particulièrement pour l'expérience sans catalyseur où celle-ci est 10 fois plus élevée. Les temps de réaction différents expliquent cette variation car la gazéification en procédé discontinu est plus avancée qu'en procédé continu. En présence de K_2CO_3 et NaOH, l'effet du temps de réaction est moins marqué par rapport à celui sans catalyseur. Cependant le gain en taux de gazéification du carbone est plus important pour NaOH (de 24% à 43%) que pour K_2CO_3 (de 41% à 51%). Pour un temps de passage relativement court, K_2CO_3 est plus efficace et rentable puisque le taux de gazéification vaut 41% contre 24% avec NaOH, pour des temps de séjour dans le procédé continu identiques.

Kruse *et al.* [19] indiquent que la présence des catalyseurs alcalins améliore légèrement la réaction du « water gas shift ». Ces catalyseurs alcalins n'ont théoriquement pas d'effet sur les composés organiques. Cependant, la présence de ces catalyseurs et/ou le temps de réaction qui est différent semblent influencer les processus réactionnels de la gazéification des molécules organiques.

En conclusion, on considère que le catalyseur alcalin améliore le taux de conversion de carbone en gaz, K_2CO_3 a une influence plus importante que NaOH. Le temps de réaction est un facteur essentiel pour l'expérience sans catalyseur.

4.4.3 Composition de la phase gazeuse

Les compositions des phases gazeuses produites lors d'expériences de gazéification avec ou sans catalyseur sur les deux types d'équipements seront discutées dans cette partie. Le gaz produit contient essentiellement H_2 , CO_2 , CH_4 et CO. En procédé discontinu, de faibles quantités de C_2H_4 , C_2H_6 et C_3H_8 sont aussi détectées.

L'utilisation de catalyseurs alcalins permet d'améliorer la production d'hydrogène et de réduire la part de CO [19], [20], [21], comme présenté à la Figure 4-33. Les compositions des gaz obtenus par les deux procédés sont très proches, les gaz principaux sont H_2 , CO_2 , CH_4 et CO.

Concernant le H₂

Avec ou sans catalyseur (K₂CO₃ et NaOH), la fraction de H₂ en procédé discontinu (52%-62%) est toujours plus importante qu'en continu (46%-53%), ce qui peut s'expliquer par le temps de réaction. Les catalyseurs améliorent la production d'H₂. La fraction d'H₂ augmente un peu avec K₂CO₃ et un peu plus avec NaOH. L'hydrogène n'est pas seulement obtenu par une réaction simple de transformation du glycérol, il est aussi le produit de la réaction « water gas shift », mais peut aussi être consommé par la réaction de méthanation etc... La quantité obtenue en fin de réaction est donc le résultat d'une compétition entre plusieurs réactions, cependant son augmentation peut être en partie corrélée à l'accélération de la réaction du « water gas shift ».

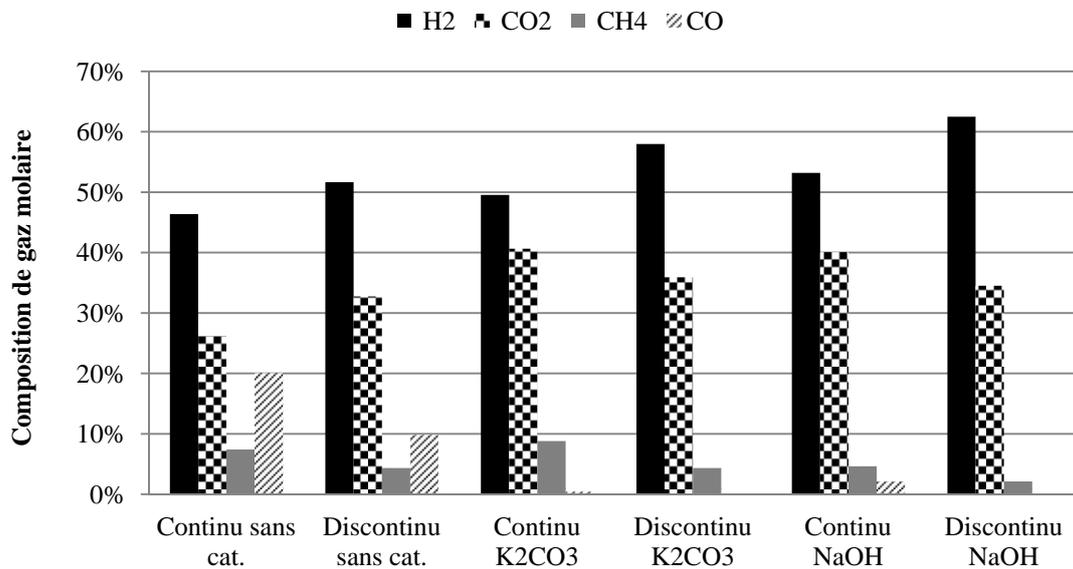


Figure 4-33 : Comparaison de la composition du gaz lors de la gazéification d'une solution à 5% en masse de glycérol, avec ou sans catalyseur, en procédé continu et discontinu (450°C, 25 MPa et 550 g h⁻¹, [K₂CO₃]=1,5% en masse, [NaOH]=1,5% en masse (procédé continu), [NaOH]=0,04% en masse (procédé discontinu)).

Concernant le CO₂

La proportion de CO₂ est plus faible pour l'expérience sans catalyseur, cependant la présence de CO en plus grande quantité et le faible rendement à la gazéification ne peuvent pas avantager ces conditions opératoires. Avec catalyseur, cette proportion reste stable.

En l'absence de catalyseur, la fraction de CO_2 dans le procédé discontinu est supérieure à celle obtenue avec le procédé continu. Cependant, en présence de catalyseur, la situation est inversée. La quantité de CO_2 est légèrement inférieure en employant NaOH par rapport à K_2CO_3 . Le fait que K_2CO_3 favorise la génération de CO_2 par rapport à NaOH peut s'expliquer par la capacité de K_2CO_3 à s'hydrolyser en acide carbonique. En fonction du pH de la solution, l'ion carbonate peut rester solubilisé ou bien se dégazer en CO_2 .

Concernant le CH_4

En présence ou en l'absence de catalyseur (K_2CO_3 et NaOH), le traitement en continu génère plus de CH_4 que le procédé discontinu. Il semble qu'un temps de réaction long favorise le déplacement de la réaction de méthanation ($\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, Eq 1-14) dans le sens de la consommation de CH_4 . Dans le procédé continu, la part de CH_4 dans la phase gaz est faible pour les 3 expériences, mais les valeurs obtenues sont différentes. En effet, en présence de soude, la part de méthane est la plus faible, tandis qu'elle est à peu près stable avec K_2CO_3 ou sans catalyseur. La même situation est répétée dans le procédé discontinu. L'utilisation de NaOH par rapport à K_2CO_3 augmente la quantité d'hydrogène et de CO mais diminue celle du méthane, ce qui conduirait à indiquer que la réaction de méthanation est moins favorisée dans cet environnement réactionnel.

Concernant le CO

En l'absence de catalyseur, le CO est présent dans deux procédés, sa fraction molaire est d'environ 10% dans le procédé discontinu et de 20% dans le procédé continu. Ce phénomène peut être expliqué par l'effet du temps de réaction.

En présence de catalyseur (K_2CO_3 et NaOH), la fraction molaire de CO diminue fortement dans les deux procédés. Alors qu'il n'est plus mesurable dans le gaz issu du procédé discontinu. Seulement des traces de CO apparaissent en procédé continu. Ce phénomène peut s'expliquer par deux raisons : 1. Le catalyseur alcalin favorise la réaction du « water gas shift » ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ Eq 1-12) qui permet de consommer le CO et de générer H_2 ; 2. Un temps de réaction élevé en procédé discontinu favorise l'avancement de la réaction vers la consommation du CO dans les conditions d'un excès important de H_2O .

En conclusion, on peut considérer que le catalyseur alcalin (surtout NaOH) augmente la fraction de H₂ et réduit efficacement la quantité de CO dans le procédé continu et discontinu. Le temps de réaction influence de manière significative la composition des gaz, au travers des différences de degrés d'avancement des réactions qui existent entre les procédés. Dans le procédé continu, les taux d'avancement n'atteignent certainement pas les valeurs maximales.

4.4.4 Sélectivité des catalyseurs par rapport à CH₄ et H₂

Dans cette partie, la sélectivité des catalyseurs vis-à-vis de la production du méthane et de l'hydrogène est étudiée. Le taux de conversion du carbone en CH₄ et le taux de conversion de l'hydrogène en H₂ sont présentés en fonction du procédé et de la nature du catalyseur.

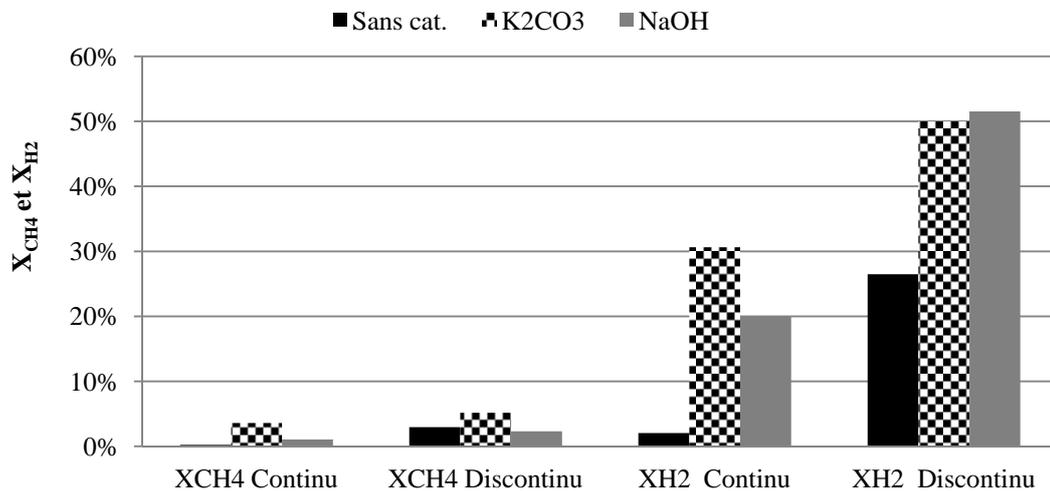


Figure 4-34 : Comparaison de l'influence de catalyseur sur le taux de conversion de carbone en CH₄ (X_{CH4}) et taux de conversion de l'hydrogène en H₂ pendant la SCWG de glycérol en procédé continu et discontinu (450°C, 25 MPa et 550 g h⁻¹, [K₂CO₃]=1,5% en masse, [NaOH]=1,5% en masse (procédé continu), [NaOH]=0,04% en masse (procédé discontinu)).

La Figure 4-34 montre que le X_{CH4} du glycérol est faible (<5%) quelles que soient les conditions opératoires. En procédé continu, le X_{CH4} est quasiment nul pour l'expérience sans catalyseur ; K₂CO₃ favorise plus la conversion de carbone en méthane que NaOH. En procédé discontinu, le X_{CH4} est le plus élevé en présence de K₂CO₃ (5%). Le taux de conversion en méthane diminue sans catalyseur (3%) et en présence de NaOH (2%). Le taux de conversion en méthane augmente par rapport aux expériences en continu, ce qui peut en partie s'expliquer par l'avancement de certaines réactions en relation avec le temps de réaction plus long. Pour le réacteur

discontinu, le rendement à la production de méthane est le plus important en présence de K_2CO_3 . Cependant, le méthane est produit en plus grande quantité sans catalyseur plutôt qu'en présence de NaOH. En conclusion, K_2CO_3 favorise la formation de méthane mais les quantités produites restent faibles limitant l'intérêt du procédé pour la génération de méthane.

Le taux de conversion en H_2 est différent entre les deux types de procédés ; en général il est beaucoup plus faible en absence de catalyseur : 2% en procédé continu contre 27% en procédé discontinu. Pour le procédé continu il vaut 30% avec K_2CO_3 et 20% avec NaOH, contre 50% et respectivement 52% en procédé discontinu catalytique. La conversion en hydrogène est plus importante que pour le glucose (<35%, voir la Figure 3-11), ce qui fait du glycérol un meilleur candidat pour la production d'hydrogène.

En comparant les résultats obtenus avec les procédés continus et discontinus, le temps de réaction apparaît comme un paramètre essentiel de développement du procédé. En procédé continu K_2CO_3 améliore la production d'hydrogène par rapport à NaOH. En procédé discontinu, NaOH et K_2CO_3 ont les mêmes efficacités de conversion du glycérol en H_2 . Il semblerait intéressant de pouvoir associer et étudier un montage mixte, composé d'un réacteur à écoulement piston et d'un réacteur agité de temps de séjour plus important, pour pouvoir mieux exploiter les avantages des deux procédés.

4.4.5 Problèmes et difficultés expérimentaux

Dans le domaine de l'eau supercritique, les problèmes techniques fréquemment rencontrés sont la précipitation de sels, la corrosion... qui ne se manifestent pas nécessairement sous les mêmes formes selon que le procédé soit continu ou discontinu.

4.4.5.1 Précipitation des sels

Parmi les trois essais effectués en pilote continu, l'expérience sans catalyseur et celle avec K_2CO_3 ont été menées sans encombres, mais l'expérience avec NaOH a été interrompue après 2 heures de fonctionnement, le disque de rupture ayant cédé. La surpression dans le réacteur est la conséquence d'une réduction quasi totale de la section de sortie du réacteur par la précipitation des sels de sodium. Une analyse DRX (voir annexe 7) a indiqué la nature des différents cristaux composant l'agglomérat : $NaFe_2O_3$, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, Na_2CO_3 . Dans ces conditions opératoires, il n'a pas été

observé de problèmes d'obstruction du réacteur avec K_2CO_3 , ce qui peut s'expliquer par sa solubilité plus élevée que NaOH [22].

4.4.5.2 Corrosion

La composition en métaux de la phase liquide sortante des réacteurs a été analysée par ICP afin d'étudier l'effet du milieu réactant sur les parois. Les résultats sont renseignés dans le Tableau 4-7. L'apparition de Fe et de Ni montre que la corrosion se produit pendant la gazéification. Ces métaux peuvent avoir une action catalytique et influencer la gazéification comme indiqué dans la littérature [23].

En procédé continu, la concentration de Ni est d'environ 4 fois plus importante que celle du Fe dans l'expérience sans catalyseur et environ 20 fois plus importante dans le cas de NaOH. Ces résultats sont à relier à la composition du matériau du réacteur (Inconel), qui est riche en Ni. Le Tableau 4-7 montre que la solution contenant du NaOH attaque plus l'alliage de la paroi du réacteur, alors la corrosion se produit pendant l'essai [24]. Par contre, pour l'expérience avec K_2CO_3 , il n'y a pas de traces de Fe ni de Ni, il semble donc qu'il n'y ait pas de corrosion (solubilisation) de ces deux métaux.

	Procédé continu				Procédé discontinu				
	Fe ppm	K ppm	Na ppm	Ni ppm	Fe ppm	K ppm	Na ppm	Ni ppm	
Sans cat.	0,1	0,5	1,8	0,4	Sans cat.	98,2	43,8	1,8	7
K_2CO_3	0	5964	6,5	0	K_2CO_3	12	5302	7	1,1
NaOH	0,03	8,1	408,0	0,6	NaOH	119,5	60,8	161,6	5,7

Tableau 4-7: Eléments métaux dans la phase liquide après la SCWG de glycérol en procédé continu et discontinu (450°C, 25 MPa et 550 g h⁻¹, [K₂CO₃]=1,5% en masse, [NaOH]=1,5% en masse, temps de contact en procédé continu=1,2 min, temps de contact en procédé discontinu à 450°C=60 min).

En procédé discontinu, les concentrations de Fe et Ni sont plus élevées que celles en procédé continu, car le temps de contact est presque 6 fois plus important que celui du procédé continu. La concentration de Fe est nettement supérieure à celle de Ni, ce qui est en accord avec la technologie employée mettant en jeu un béccher inox recouvrant la chemise en Inconel. Les concentrations de Fe et Ni issues de l'essai sans catalyseur et celles avec NaOH sont quasiment 10 fois et 6 fois plus importantes que celles dosées dans la solution de K_2CO_3 . Ce résultat montre que les solutions sans catalyseur et avec NaOH corrodent plus le matériau du réacteur que celles contenant K_2CO_3 .

4.4.5.3 Régulation de température difficile

En utilisant NaOH en procédé continu, la régulation de température devenait quasi impossible au delà de 420°C. La température oscillait autour de cette valeur, même en augmentant le flux thermique. Une des causes possible serait mécanique et liée à la vibration du thermocouple sous l'effet de l'impact des sels de sodium précipités dans la solution.

De la même manière, les relevés de température à deux niveaux différents à l'intérieur du réacteur batch ont montré qu'une différence de 40°C ($T_{\text{bas}} > T_{\text{haut}}$) apparaissait au delà de 400°C dans les expérimentations des solutions contenant du NaOH et ceci malgré l'agitation. Un écart aussi important n'avait jamais été atteint dans le réacteur batch, généralement il se situe entre 5 et 10°C ($T_{\text{bas}} > T_{\text{haut}}$).

La présence de NaOH, au-delà des phénomènes de corrosion, crée des dysfonctionnements de régulation de température quel que soit le procédé et en plus entraîne des difficultés d'exploitation d'un procédé continu à cause de la précipitation de sels.

4.5 Conclusions

Les objectifs de cette recherche étaient d'étudier les conditions opératoires de la gazéification du glycérol en eau supercritique, de comparer les procédés continus et discontinus et d'explorer la faisabilité de la gazéification du glycérol en eau supercritique. Le glycérol est un produit de synthèse et depuis un certain temps un des principaux sous-produits de la fabrication du biodiesel. Les expériences de gazéification du glycérol pur présentées dans cette partie ont été menées dans un réacteur continu de 100 mL à l'ICMCB Bordeaux et le réacteur batch agité de 500 mL du laboratoire. Les résultats expérimentaux indiquent que :

- La dégradation de glycérol au cours de la phase de montée en température et pression en présence ou non de catalyseur (K_2CO_3) génère les mêmes intermédiaires réactionnels. En l'absence de catalyseur, le glycérol est relativement stable à une température inférieure à 360°C, 18MPa. En présence de catalyseur, la température de dégradation du glycérol est plus basse, les concentrations des intermédiaires réactionnels sont plus importantes sauf concernant l'acroléine. Le catalyseur K_2CO_3 permet de réduire la température

de la réaction et favorise la réaction radicalaire. Il modifie également le mécanisme de la réaction radicalaire, autrement dit la sélectivité de certaines réactions, ceci permet d'améliorer le rendement de la gazéification.

- Une température élevée améliore la gazéification et la production d'hydrogène. En présence du catalyseur (K_2CO_3), une température de $550^\circ C$ est adaptée pour une meilleure production de gaz combustible (CH_4 , H_2 , C_2H_6 ...). A $525^\circ C$, le rendement à la production d' H_2 est maximal.
- La concentration de glycérol exerce une limitation majeure pour le procédé. Une faible concentration (5% en masse) est proposée comme compromis pour une gazéification efficace du glycérol et la réduction de la formation du solide et d'huile.
- Le catalyseur alcalin a une influence importante sur la gazéification du glycérol en eau supercritique en procédé continu et discontinu. Il permet d'abaisser la température de la réaction, d'améliorer l'efficacité de gazéification, d'augmenter la production d'hydrogène et de réduire la production de CO. En comparant les deux procédés, K_2CO_3 favorise la production d'hydrogène particulièrement en procédé continu. En procédé discontinu, NaOH et K_2CO_3 ont les mêmes capacités de conversion du glycérol en H_2 . K_2CO_3 favorise la formation de méthane. Un temps de réaction plus long ne permet pas d'améliorer substantiellement la conversion du carbone en méthane, le glycérol n'étant par conséquent pas un candidat intéressant pour la production de méthane par cette voie.
- La pression a une influence très faible sur la gazéification du glycérol et la production d'hydrogène dans les limites testées 20-28 MPa. Une pression relativement faible favorise la production de gaz. Le maximum de production d'hydrogène est obtenu à 25 MPa.
- Le temps de réaction est un paramètre important pour l'efficacité de la gazéification discontinue, particulièrement pour l'expérience sans catalyseur à $525^\circ C$. 30 min est approprié pour obtenir une meilleure production d'hydrogène, 60 min permet d'obtenir un taux de gazéification de carbone plus important.
- La vitesse d'agitation du batch influence faiblement la gazéification du glycérol au delà du seuil inférieur de $500 \text{ tour min}^{-1}$ testé (le régime turbulent

atteint). La durée de la montée en température provoque, au moins partiellement la dégradation du glycérol et modifie donc la composition de la solution qui atteint l'état supercritique (couple température/pression fixé). Par contre, la comparaison de deux vitesses de montée en température n'a pas démontré d'influence forte sur la quantité et la composition des gaz obtenus à l'atteinte de l'état supercritique, donc vis-à-vis de la production d'hydrogène.

- K_2CO_3 est un catalyseur conduisant à une corrosion moindre des équipements utilisés lors de nos expérimentations que NaOH.
- Le procédé continu est plus adapté pour industrialiser la gazéification du glycérol en eau supercritique prenant en compte la production globale spécifique de gaz (débit produit/volume de réacteur).
- La gazéification en eau supercritique du glycérol a lieu avec de meilleures performances que celle du glucose.

Dans le chapitre suivant, une étude concernant la gazéification du glycérol brut issu de la production de biodiesel sera présentée afin d'examiner la possibilité d'application du procédé à la biomasse réelle.

4.6 Références

- [1] Z. Helwani, M. R. Othman, N. Aziz, W. J. N. Fernando, et J. Kim, « Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review », *Fuel Processing Technology*, vol. 90, n° 12, p. 1502-1514, 2009.
- [2] M. M. Küçük et A. Demirbas, « Kinetic study on hydrolysis of biomass (*Ailanthus altissima* chips) by using Alkaline-glycerol solution », *Energy Conversion and Management*, vol. 40, n° 13, p. 1397-1403, 1999.
- [3] F. Sun et H. Chen, « Organosolv pretreatment by crude glycerol from oleochemicals industry for enzymatic hydrolysis of wheat straw », *Bioresource Technology*, vol. 99, n° 13, p. 5474-5479, 2008.
- [4] A. May, J. Salvado, C. Torras, et D. Montane, « Catalytic gasification of glycerol in supercritical water », *Chemical Engineering Journal*, vol. 160, n° 2, p. 751-759, 2010.
- [5] W. Bühler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, et C. Mas, « Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 22, n° 1, p. 37-53, 2002.
- [6] S. Adhikari, S. D. Fernando, et A. Haryanto, « Hydrogen production from glycerol: An update », *Energy Conversion and Management*, vol. 50, n° 10, p. 2600-2604, 2009.
- [7] N. Luo, X. Fu, F. Cao, T. Xiao, et P. P. Edwards, « Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst - Effect of catalyst composition and reaction conditions », *Fuel*, vol. 87, n° 17-18, p. 3483-3489, 2008.
- [8] B. Dou, V. Dupont, P. T. Williams, H. Chen, et Y. Ding, « Thermogravimetric kinetics of crude glycerol », *Bioresource Technology*, vol. 100, n°

9, p. 2613-2620, 2009.

[9] F. Pompeo, G. Santori, et N. N. Nichio, « Hydrogen and/or syngas from steam reforming of glycerol Study of platinum catalysts », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, n° 17, p.8912-8920, 2010.

[10] B. Potic, « Gasification of biomass in supercritical water », University of Twente, 2006.

[11] J. G. van Bennekom, R. H. Venderbosch, D. Assink, et H. J. Heeres, « Reforming of methanol and glycerol in supercritical water », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 58, n° 1, p. 99-113, 2011.

[12] A. J. Byrd, K. K. Pant, et R. B. Gupta, « Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst », *Fuel*, vol. 87, n° 13-14, p. 2956-2960, 2008.

[13] F. A. P. Voll et al., « Thermodynamic analysis of supercritical water gasification of methanol, ethanol, glycerol, glucose and cellulose », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n° 24, p. 9737-9744, 2009.

[14] D. Xu, S. Wang, X. Hu, C. Chen, Q. Zhang, et Y. Gong, « Catalytic gasification of glycine and glycerol in supercritical water », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n° 13, p. 5357-5364, 2009.

[15] Y. Matsumura et al., « Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects », *Biomass and Bioenergy*, vol. 29, n° 4, p. 269-292, 2005.

[16] P. Trambouze, H. Van Landeghem, et J. . Wauquier, *Les réacteurs chimiques conception, calcul, mise en oeuvre*. Paris: M. Technip, 1984.

[17] A. Kruse et A. Gawlik, « Biomass Conversion in Water at 330–410 oC and 30–50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42, n° 2, p. 267-279, 2003.

[18] S. I. Kawasaki, T. Oe, S. Itoh, A. Suzuki, K. Sue, et K. Arai, « Flow characteristics of aqueous salt solutions for applications in supercritical water oxidation », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 42, n° 2, p. 241-254, 2007.

[19] A. Kruse, D. Meier, P. Rimbrecht, et M. Schacht, « Gasification of Pyrocatechol in Supercritical Water in the Presence of Potassium Hydroxide », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, n° 12, p. 4842-4848, 2000.

[20] H. Schmieder et al., « Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 17, n° 2, p. 145-153, 2000.

[21] A. Sinag, A. Kruse, et V. Schwarzkopf, « Key Compounds of the Hydrolysis of Glucose in Supercritical Water in the Presence of K₂CO₃ », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42, n° 15, p. 3516-3521, 2003.

[22] R. C. Moore, R. E. Mesmer, et J. M. Simonson, « Solubility of Potassium Carbonate in Water between 384 and 529 K Measured Using the Synthetic Method », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 42, n° 6, p. 1078-1081, 1997.

[23] D. C. Elliott, T. R. Hart, et G. G. Neuenschwander, « Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 8. Improved Catalysts for Hydrothermal Gasification », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, n° 11, p. 3776-3781, 2006.

[24] P. Kritzer, N. Boukis, et E. Dinjus, « Factors controlling corrosion in high-temperature aqueous solutions: a contribution to the dissociation and solubility next term data influencing corrosion processes », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 15, n° 3, p. 205-227, 1999.

Chapitre 5

Gazéification de solutions réelles et de mélanges

Chapitre 5

Gazéification de solutions réelles et de mélanges

Les chapitres précédents ont permis de mettre en évidence la complexité de l'étude des paramètres opératoires puisque certains d'entre eux sont intimement liés dans l'étude des procédés batch. Cependant, les solutions modèles étudiées précédemment ne sont pas totalement représentatives du comportement des solutions réelles car elles n'impliquaient qu'un composé organique associé ou non à un catalyseur alcalin. Dans ce chapitre, les solutions soumises au procédé de gazéification en eau supercritique sont plus complexes. Elles mettent en jeu plusieurs composés soit en formant un mélange modèle (glycérol et glucose purs), soit en utilisant un mélange réel issu d'un procédé de fabrication de biodiesel (glycérol brut). Les objectifs de cette étude sont doubles :

- Influence de la présence simultanée des molécules de glucose et de glycérol en solution vis-à-vis de la production d'hydrogène. En effet, une étude préalable avait permis de montrer que la présence de phénol dans une solution de glucose diminuait la production d'hydrogène et la conversion du glucose [1] ;
- Passage d'une solution modèle à une solution réelle : le bioglycérol est issu du procédé de production du biodiesel par transesterification et contient donc différents composants : esters, sels, alcools, hydroxydes etc... et que nous désignons aussi comme « des impuretés ». Sa composition en impuretés peut donc influencer le rendement à la production d'hydrogène par exemple : en catalysant les réactions de gazéification etc. Les performances de la gazéification batch en eau supercritique (SCWG) sur ces solutions seront comparées aux résultats obtenus à partir de solutions de glycérol pur.

Le Tableau 5-1 présente le plan des expériences réalisées sur la conversion hydrothermale de solutions contenant du glucose et du glycérol et sur l'influence des impuretés contenues dans le glycérol brut. Ces deux séries d'expériences ont été conduites dans les mini-autoclaves.

Type d'étude	Variables	Valeurs	Paramètres fixés
Conversion hydrothermale de solutions contenant du glucose et du glycérol (les calculs sont basés sur la concentration molaire)			
Interactions entre le glucose et le glycérol	Nature de la biomasse	Glycérol, glucose, mélange de glycérol et glucose	525°C, 25 MPa, sans catalyseur, 60 min, [glucose], [glycérol] : 0,54 mol L ⁻¹ , mélange : [glucose] = [glycérol] = 0,54 mol L ⁻¹
Influence de la composition de la solution	rapport molaire [glucose]/[glycérol]	0-1	600°C, 25 MPa, 60 min, [K ₂ CO ₃]=0,05 mol L ⁻¹ , [glucose]+[glycérol]=0,5 mol L ⁻¹
Influence de la température	T	450, 500, 600°C	25 MPa, 60 min, [glucose] = [glycérol]=0,25 mol L ⁻¹ , [K ₂ CO ₃]= 0,05 mol L ⁻¹
Influence de [catalyseur]	[K ₂ CO ₃]	0 - 0,1 mol L ⁻¹ (0-1,4% en masse).	600°C, 25 MPa, 60 min, [glucose] = [glycérol] = 0,25 mol L ⁻¹ ,
Influence des impuretés contenues dans le glycérol brut sur la gazéification en eau supercritique			
Influence de la température	T	450, 500, 600°C	25 MPa, 60 min, [glycérol brut]=3,5% en masse, [K ₂ CO ₃]=0 ou 0,5% en masse
Influence de la concentration de catalyseur	[K ₂ CO ₃]	0,25 à 2% en masse	525°C, 25 MPa, 60 min, [glycérol brut]=3,5% en masse
Influence de la pression	P	20-28 MPa	525°C, 60 min, [glycérol brut]=3,5% en masse, [K ₂ CO ₃]=0,5 % en masse
Influence du temps de réaction	t	3-120 min	525°C, 25 MPa, [glycérol brut]=3,5% en masse, [K ₂ CO ₃]=0,5 % en masse
Influence de la concentration	[glycérol brut]	3,5-13,6% en masse	525°C, 25 MPa, 60 min, [glycérol]/ [K ₂ CO ₃]=4,6 en masse

Tableau 5-1 : plan d'expérience sur la conversion hydrothermale de solutions contenant du glucose et du glycérol et sur l'influence des impuretés contenues dans le glycérol brut sur la gazéification en eau supercritique.

5.1 Conversion hydrothermale de solutions contenant du glucose et du glycérol

Afin d'étudier l'interaction entre le glycérol et le glucose, des expériences sont réalisées avec le mélange des deux composés et comparées aux résultats obtenus lors du traitement des substances pures. Tout d'abord, l'interaction est étudiée en comparant l'efficacité de gazéification du carbone des composés purs et du mélange. Ensuite, les influences des paramètres opératoires (la composition de solution, la température, la concentration de catalyseur) sur la gazéification du mélange sont étudiées.

L'évaluation des performances du traitement sont basées sur la conversion de carbone en gaz ((Eq 2-10), le taux de conversion du carbone en gaz i (CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , CO) noté X_i (Eq 2-13) et le taux de conversion en hydrogène gazeux (X_{H_2} , Eq 2-14). Dans cette partie, la mesure du COT de la phase liquide n'a pas été réalisée et donc le bilan de carbone n'a pas pu être effectué.

5.1.1 Etude des interactions entre le glucose et le glycérol

Comme discuté précédemment, le glucose et le glycérol sont des substances contenues dans différents types de résidus, en particulier les vinasses. Comme il a été reporté que la lignine ou ses composés modèles influencent la dégradation du glucose [1], [2], une méthode similaire est employée dans cette étude. Les quantités de gaz issus de la gazéification du glucose et de celle du glycérol, obtenues sous les mêmes conditions opératoires, sont « théoriquement » additionnées. Cette somme théorique est comparée à la valeur expérimentale issue de la gazéification du mélange de glucose et de glycérol. Si le glucose et le glycérol interagissent au cours de la réaction, la somme théorique devrait être différente de la valeur expérimentale.

En tenant compte de l'équation $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 12\text{H}_2 + 6\text{CO}_2$ (Eq 3-1), la gazéification complète produit 18 moles de gaz par mole de glucose, dont 12 moles d' H_2 . Une équation similaire écrite pour le glycérol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{H}_2 + 3\text{CO}_2$ (Eq 4-1) conduit à 7 moles d'hydrogène et à 3 moles de CO_2 . En ce sens, c'est l'influence de la présence de glycérol qui est étudiée sur la conversion du glucose. Pour se faire, trois expériences sont réalisées avec une solution de glucose ($0,54 \text{ mol L}^{-1}$, 9,7% en masse), une solution de glycérol ($0,54 \text{ mol L}^{-1}$, 5,0% en masse) et une solution contenant du glucose ($0,54 \text{ mol L}^{-1}$, 9,7% en masse) et du glycérol

(0,54 mol L⁻¹, 5,0% en masse) à 525°C et 25 MPa. La valeur théorique représente la somme théorique de production de gaz à partir de solutions de glucose et de solutions de glycérol ; la valeur expérimentale est la quantité de gaz obtenue avec la solution du mélange. Des expériences précédentes avaient été réalisées avec une concentration de glucose seul allant jusqu'à 1 mol L⁻¹. Dans cette gamme, la concentration du glucose n'est pas un facteur limitatif de la gazéification (proportionnalité entre le gaz produit et la concentration), donc la concentration de chaque composé utilisé dans cette étude est de 0,54 mol L⁻¹. La comparaison, illustrée à la Figure 5-1, concerne les productions expérimentales des gaz principaux (CH₄, CO₂, H₂, C₂H₆ et C₂H₄) et leur somme théorique.

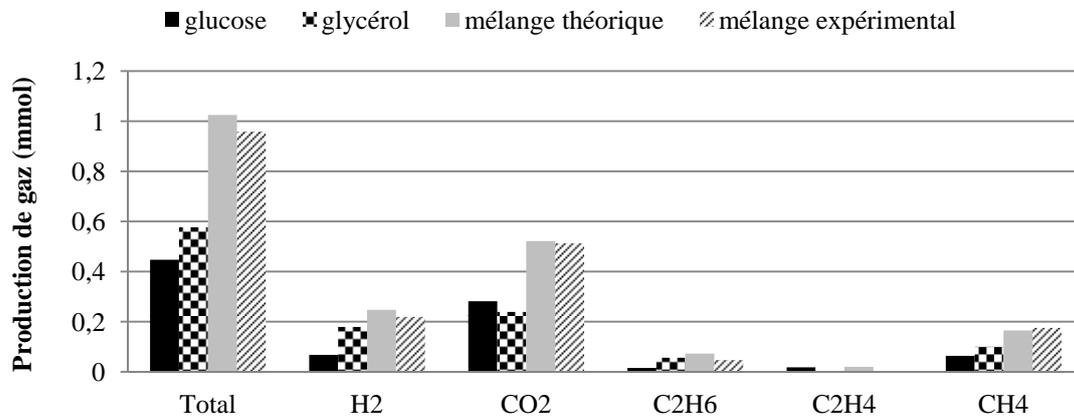


Figure 5-1 : Comparaison de la production de gaz en fonction de la nature des solutions dans les mêmes conditions opératoires ([glucose], [glycérol] : 0,54 mol L⁻¹, mélange : [glucose] = [glycérol] = 0,54 mol L⁻¹, 525°C, 25 MPa, sans catalyseur, 60 min).

Les expériences présentées à la Figure 5-1 sont réalisées avec 0,432 g de solution placée dans les mini-autoclaves, ce qui représente 0,23 mmol de chaque composé organique. La quantité totale de gaz produite par le glucose si la réaction était totale devrait être de 4,1 mmol et celle du glycérol de 2,3 mmol. Mais les résultats de la Figure 5-1 montrent que la gazéification de ces solutions conduit à des quantités plus faibles que la valeur maximale attendue et que la gazéification est plus efficace pour la solution de glycérol par rapport à la solution de glucose. En effet, le ratio obtenu pour la gazéification du glucose est d'environ 2 (0,45 mmol de gaz pour 0,23 mmol de glucose), ceci est en accord avec la littérature [3], [4]. La quantité d'hydrogène (0,08 mmol) est inférieure à celle de certains résultats publiés, mais les conditions opératoires, le catalyseur et le procédé (batch ou en continu) ont une grande influence sur les résultats. Dans cette étude, les expériences sont réalisées sans catalyseur ajouté

et la quantité de CO₂ obtenue vaut 0,28 mmol. Hao *et al.* [3] ont également obtenu une quantité de CO₂ trois fois plus importante que celle de H₂. Pour le glycérol, le ratio est supérieur à 2,5 (0,58 mmol de gaz pour 0,23 mmol de glycérol). Ce résultat est également en accord avec la valeur obtenue par Antal *et al.* [5] dans un réacteur batch sous des conditions opératoires similaires. Par ailleurs, les rapports molaires d'hydrogène et de CO₂ sont également proches de ceux obtenus par Antal *et al.* [5]. La part de CH₄ est plus élevée avec la solution de glycérol qu'avec celle de glucose et elle dépend fortement du catalyseur [6].

Cette différence notable entre les efficacités est en partie due aux conditions opératoires, puisque la température optimale de gazéification n'est pas la même pour les deux substances (Chapitre 3 et Chapitre 4). De plus, dans cette gamme de température, le glucose a une tendance non négligeable à la polymérisation (formation d'une phase solide). Sinag *et al.* [6] expliquent ce comportement par la formation importante de phénols et de furfurals après un temps de réaction assez long (60 min).

La valeur expérimentale de la production de gaz obtenue avec une solution de mélange (0,97 mmol) est proche de la somme théorique obtenue avec les composés purs (1,02 mmol). Ce comportement indique qu'il y a peu d'interactions entre les molécules de glucose et de glycérol pendant la gazéification, que ce soit entre les molécules elles-mêmes ou avec des intermédiaires de réaction (notamment les phénols). Concernant chaque gaz produits, les valeurs expérimentales des gaz H₂, CO₂, CH₄, sont également proches des valeurs théoriques.

D'après les résultats précédents, la gazéification de solutions contenant du glucose et du glycérol semble être, macroscopiquement, une « simple somme » des profils de chaque composant pur sous les mêmes conditions opératoires. Cependant, la littérature indique que la température a des influences opposées vis-à-vis de la composition de la phase gazeuse selon les solutions (glucose ou glycérol). En fait, des résultats expérimentaux de Byrd *et al.* [7] et une analyse thermodynamique de Voll *et al.* [8] indiquent qu'une augmentation de la température conduit à :

- Une diminution des proportions de CO₂ et de H₂ et une augmentation de CH₄ pour les solutions de glycérol ;
- Une augmentation des proportions de H₂ et de CO et une diminution de CH₄ et de CO₂ pour des solutions de glucose.

Selon les informations précédentes, les performances de la gazéification d'un mélange de glycérol/glucose doivent être étudiées en fonction des différentes conditions opératoires. Donc, les influences de la composition de la solution, de la température et du catalyseur sont étudiées.

5.1.2 Influence de la composition de la solution

Afin d'étudier l'influence de la composition de la solution, cinq compositions de solutions de glycérol et glucose ont été utilisées. Le rapport des concentrations de glucose et de mélange de glucose et glycérol varie entre 0 et 1 (0 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,8 et 1). La concentration totale de matières organiques est fixée à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. La concentration de catalyseur (K_2CO_3) est de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (0,69% en masse). Les expériences sont réalisées à 600°C , 25 MPa, pendant 60 min. La Figure 5-2 montre la fraction de carbone converti en gaz (X_c , ▲), les fractions de carbone converti en CO_2 (■), CH_4 (×) et C_2H_6 (*) ainsi que la fraction d'hydrogène converti en H_2 (◆) en fonction du rapport molaire entre le glucose et le glycérol.

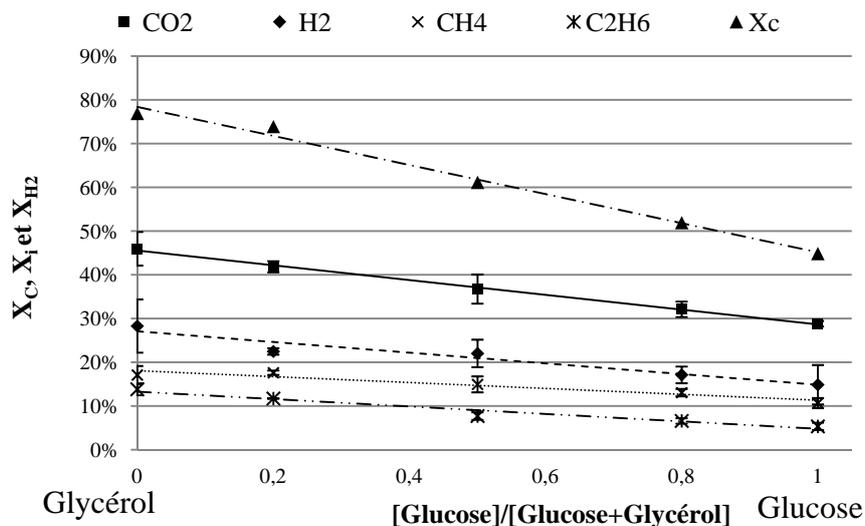


Figure 5-2 : Influence de la composition de la solution sur X_c , X_i et X_{H_2} (600°C , 25 MPa, 60 min, rapport molaire $[\text{glucose}]/[\text{glucose}+\text{glycérol}]$ compris entre 0 et 1, $[\text{K}_2\text{CO}_3]=0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{glucose}]+[\text{glycérol}]=0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

On note qu'environ 80% du carbone introduit se retrouve en phase gaz dans le cas de la gazéification du glycérol pur contrairement à environ 45% pour le cas du glucose pur. S'il n'y a pas d'interactions entre les molécules de glucose et de glycérol, le comportement de gazéification de la solution de mélange (glucose et glycérol) peut être prédit comme la somme des résultats de la gazéification de chaque composé seul pondérée par le rapport molaire entre ces deux substances. Par exemple, pour X_c :

$$X_{C \text{ mélange}} = X_{C \text{ glucose}} \times y_{\text{glucose}} + X_{C \text{ glycérol}} \times y_{\text{glycérol}} \quad \text{Équation 5-1}$$

Ici, $X_{C \text{ mélange}}$ est la fraction moyenne de carbone converti en gaz, $X_{C \text{ glucose}}$, $X_{C \text{ glycérol}}$ sont les valeurs obtenues lors de la gazéification du glucose seul d’une part et de celle du glycérol seul d’autre part. y_{glucose} et $y_{\text{glycérol}}$ sont les fractions molaires de chaque constituant dans le mélange. Alors cette équation propose une dépendance linéaire de $X_{C \text{ mélange}}$ en fonction du rapport de concentration entre le glucose et le mélange. Les valeurs obtenues par cette équation peuvent être comparées aux valeurs expérimentales dans le tableau suivant :

[Glucose]/[Glucose +Glycérol]	0	0,2	0,5	0,8	1
$X_{c \text{ mélange}}$ (expérimental)	77%	74%	61%	52%	45%
$X_{c \text{ mélange}}$ (calculé)	77%	71%	61%	51%	45%

Tableau 5-2: Comparaison de X_c calculé et expérimental en fonction du rapport molaire [Glucose]/[Glucose+Glycérol] (600°C, 25 MPa, 60 min, rapport molaire [glucose]/[glucose+glycérol] compris entre 0 et 1, $[K_2CO_3]=0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{glucose+glycérol}]=0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

Les valeurs expérimentales et calculées sont très proches, ce qui implique que macroscopiquement, la production totale de gaz suit une relation linéaire fonction de la fraction molaire de glucose et de glycérol dans le mélange. Ceci se vérifie aussi par l’alignement des points expérimentaux selon une droite (Figure 5-2, ▲).

En termes de taux de conversion de carbone en gaz i (X_i), la gazéification du glycérol pur produit une quantité plus importante de gaz qu’avec la solution de glucose. Comme pour $X_{C \text{ mélange}}$, les X_i dépendent aussi du rapport molaire entre le glucose et le mélange de glucose et glycérol, puisque les points expérimentaux s’alignent selon des droites. Les X_i (CO_2 , CH_4 et C_2H_6) diminuent linéairement lorsque le rapport entre les quantités de glucose et de glycérol augmente. La conversion du carbone en C_3H_8 n’est pas présentée car les valeurs sont négligeables devant les autres gaz. De la même façon que les X_i , le taux de conversion de l’hydrogène (X_{H_2}) diminue linéairement avec l’augmentation du rapport de concentration.

Ces résultats montrent qu’il y a peu d’interactions entre le glucose et le glycérol du point de vue de la production de gaz, sous ces conditions opératoires. La production de gaz est fonction du rapport molaire entre le glucose et le glycérol et l’addition du glycérol n’améliore pas, et n’inhibe pas non plus, la gazéification du glucose. La température est un paramètre très important du processus de gazéification, notamment

car les intermédiaires formés par chaque constituant peuvent être différents. Ces intermédiaires peuvent alors avoir un effet sur la production globale de gaz par l'effet d'interactions avec d'autres molécules présentes dans le milieu (glycérol, glucose, autre intermédiaires). Dans ce cas, l'effet de la température doit être étudié.

5.1.3 Influence de la température

Les expériences ont été menées dans les mini-réacteurs à température variable (450-600°C) et 25 MPa pendant 60 min. La concentration de matières organiques (glucose et glycérol) est fixée à 0,5 mol L⁻¹, dont 0,25 mol L⁻¹ pour chaque substance. Les expériences ont été réalisées en présence et en absence de catalyseur, sur la base des résultats obtenus aux chapitres 3 et 4 démontrant l'effet du catalyseur sur la gamme de température considérée. La concentration de catalyseur (K₂CO₃), pour les expériences le mettant en jeu, est de 0,05 mol L⁻¹ (0,67% en masse).

La Figure 5-3 montre la comparaison de la fraction de carbone converti en gaz en fonction de la température et dans le cas des expériences avec et sans catalyseur.

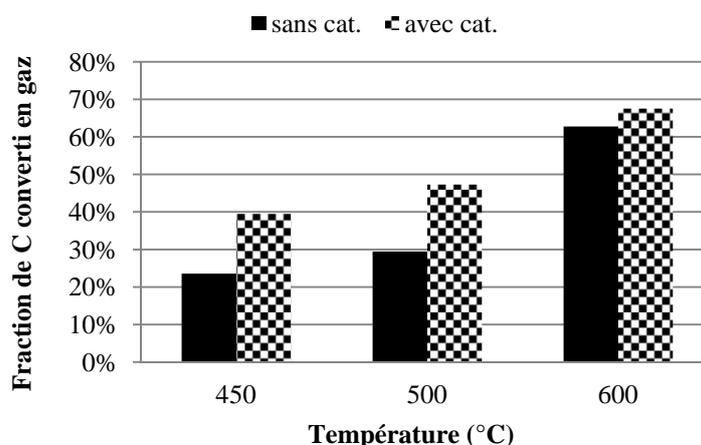


Figure 5-3 : Influence de la température sur la fraction de carbone converti en gaz pour les solutions avec et sans catalyseur (450, 500, 600°C, 25 MPa, 60 min, [glucose] = [glycérol]=0,25 mol L⁻¹, [K₂CO₃]= 0,05 mol L⁻¹)

La fraction de carbone converti vers la phase gaz augmente avec la température pour le mélange glycérol/glucose. Ce résultat est en accord avec l'effet de la température étudié entre 450 et 600°C pour des solutions ne contenant que le glucose (Figure 3-6) ou le glycérol (Figure 4-13) en présence de catalyseur. Les résultats de ces chapitres ont aussi montré l'effet bénéfique de l'ajout de catalyseur sur la transformation du carbone de la phase liquide vers la phase gazeuse. La solution contenant le mélange des 2 constituants est gazéifiée plus efficacement en présence de catalyseur, quelle que soit la température. En effet, à une température modérée (450°C et 500°C), la

fraction de carbone converti en gaz (X_C) est faible (24% et 29%), mais le catalyseur améliore la conversion en gaz (39% et 47%). A une température plus élevée (600°C), X_C est plus élevé (près de 65%) et l'effet du catalyseur est moins significatif. D'après la littérature, une augmentation de la température et la présence d'un catalyseur alcalin favorisent la gazéification des composés organiques [9]. En effet, la présence de catalyseur à 600°C améliorerait légèrement la conversion du carbone vers la phase gazeuse d'une solution de glucose (Chapitre 3). Au Chapitre 4, l'effet du catalyseur à 600°C sur une solution de glycérol était faible. Ces deux résultats expliquent que l'effet du catalyseur soit faible à cette température. Par ailleurs, l'effet catalytique des matériaux métalliques composant le réacteur (l'effet de paroi) influence également la gazéification, et ceci à température plus modérée [5].

La Figure 5-4 présente la variation du taux de conversion du carbone en gaz i (X_i) et celui de l'hydrogène en H_2 en fonction de la température pour les solutions avec (b) et sans (a) catalyseur. Comme le montrent la Figure 5-4 (a) et la Figure 5-4 (b), le monoxyde de carbone n'est pas détecté dans le produit gazeux sous ces conditions opératoires. Ceci est en accord avec les résultats obtenus aux chapitres précédents pour des temps de réaction de 60 min.

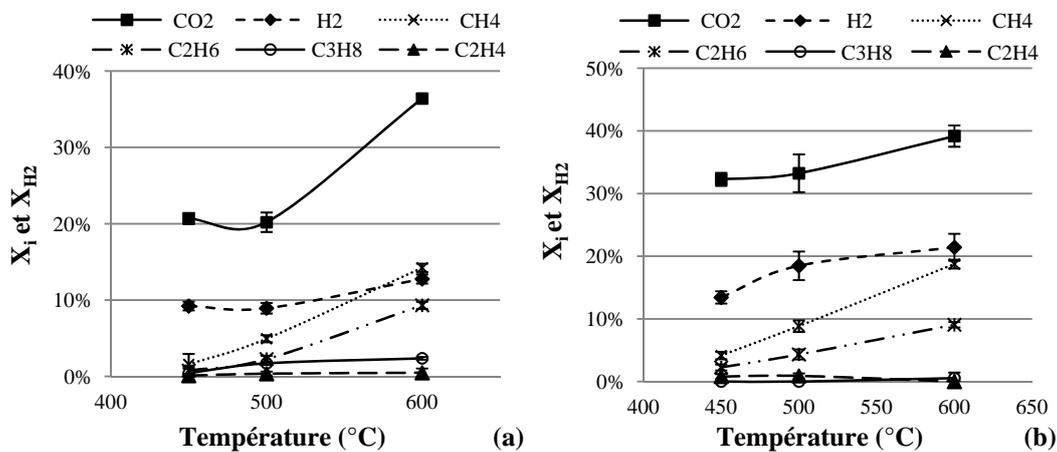


Figure 5-4 : Influence de la température sur le taux de conversion du carbone en gaz i et celui de l'hydrogène en H_2 pour les solutions avec et sans catalyseur (450, 500, 600°C, 25 MPa, 60 min, $[\text{glucose}] = [\text{glycérol}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$) (a) solution sans catalyseur, (b) avec catalyseur, $[\text{K}_2\text{CO}_3] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

En l'absence de catalyseur (Figure 5-4 (a)), les taux de conversion du carbone en CH_4 , CO_2 et C_2H_6 et le taux de conversion de l'hydrogène en H_2 augmentent avec la température. Les taux de conversion du carbone en C_2H_4 et C_3H_8 restent quasiment constants. Cependant, l'effet de la température n'est pas équivalent sur tout le

domaine considéré. En effet entre 450 et 500°C, les taux de conversion du carbone en CO_2 et C_2H_4 et de l'hydrogène en H_2 sont constants. Par contre, les taux de conversion du carbone en CH_4 , C_2H_6 et C_3H_8 augmentent. Dans la gamme de températures comprises entre 500 et 600°C, les taux de conversion du carbone en CO_2 , CH_4 , C_2H_6 et le taux de conversion de l'hydrogène en H_2 augmentent significativement tandis que les autres valeurs de taux restent constantes (C_3H_8 et C_2H_4). Comme discuté à la partie 1.3.2.2, l'équilibre thermodynamique prévoyait une diminution de la quantité de CO_2 et de CH_4 , ce qui n'était pas retrouvé expérimentalement. La même remarque est aussi applicable dans ce cas puisque les taux de conversion en CO_2 et CH_4 augmentent. Expérimentalement, le temps de réaction a une importance sur l'avancement des différentes réactions composant le processus et respectivement sur l'atteinte (ou non) des différents états d'équilibre. Cette différence pourrait donc être attribuée à la vitesse des différentes réactions mises en jeu et au rôle des catalyseurs (alcalins et métalliques sur la surface interne du réacteur). A 600°C, la gazéification est globalement plus efficace, mais la conversion en hydrogène n'est que légèrement supérieure aux valeurs obtenues à des températures plus basses.

Avec catalyseur (Figure 5-4 (b)), les taux de conversion du carbone en CO_2 , CH_4 et C_2H_6 ainsi que le taux de conversion de l'hydrogène en H_2 augmentent quasi linéairement avec la température. Les taux de conversion du carbone en C_3H_8 et C_2H_4 restent quasiment constants. Ces profils globalement linéaires semblent indiquer que l'augmentation de la température pour le même temps de réaction (60 min) ne modifie pas de manière brutale l'avancement des équilibres du système réactionnel, contrairement aux profils observés lors de l'expérience sans catalyseur (Figure 5-4 (a)).

En comparant la Figure 5-4 (a) et la Figure 5-4 (b), les taux de conversion du carbone en CH_4 , CO_2 et H_2 les plus élevés sont obtenus pour les solutions traitées à 600°C avec et sans catalyseur, ce qui est cohérent avec le taux de conversion du carbone en gaz (Figure 5-3). Les taux de conversion du carbone en CO_2 , sont plus élevés avec catalyseur que sans catalyseur, quelle que soit la température. Cependant à 450 et 500°C, l'écart est plus marqué (32% avec catalyseur et 20% sans catalyseur) qu'à 600°C (39% avec catalyseur, 36% sans catalyseur). Ceci indique que le catalyseur améliore cette conversion dans la plage de températures étudiée. Concernant la production d'hydrogène, les valeurs du taux de conversion augmentent avec la

température et la présence de catalyseur. En effet, à 450°C, le taux de conversion est égal à 9% sans catalyseur et 13% avec catalyseur ; à 500°C, il vaut 9% et 18% et enfin à 600°C la présence de catalyseur augmente la valeur de 14 à 21%. La conversion du carbone en CH_4 est aussi largement améliorée en présence de catalyseur puisque le taux de conversion passe de 14 à 19% à 600°C.

A la Figure 5-4 (b), seuls les résultats obtenus à 450, 500 et 600°C sont présentés. Cependant la Figure 4-14 avait montré une modification brutale du profil des taux de conversion X_{CO_2} et X_{H_2} entre 525 et 550°C.

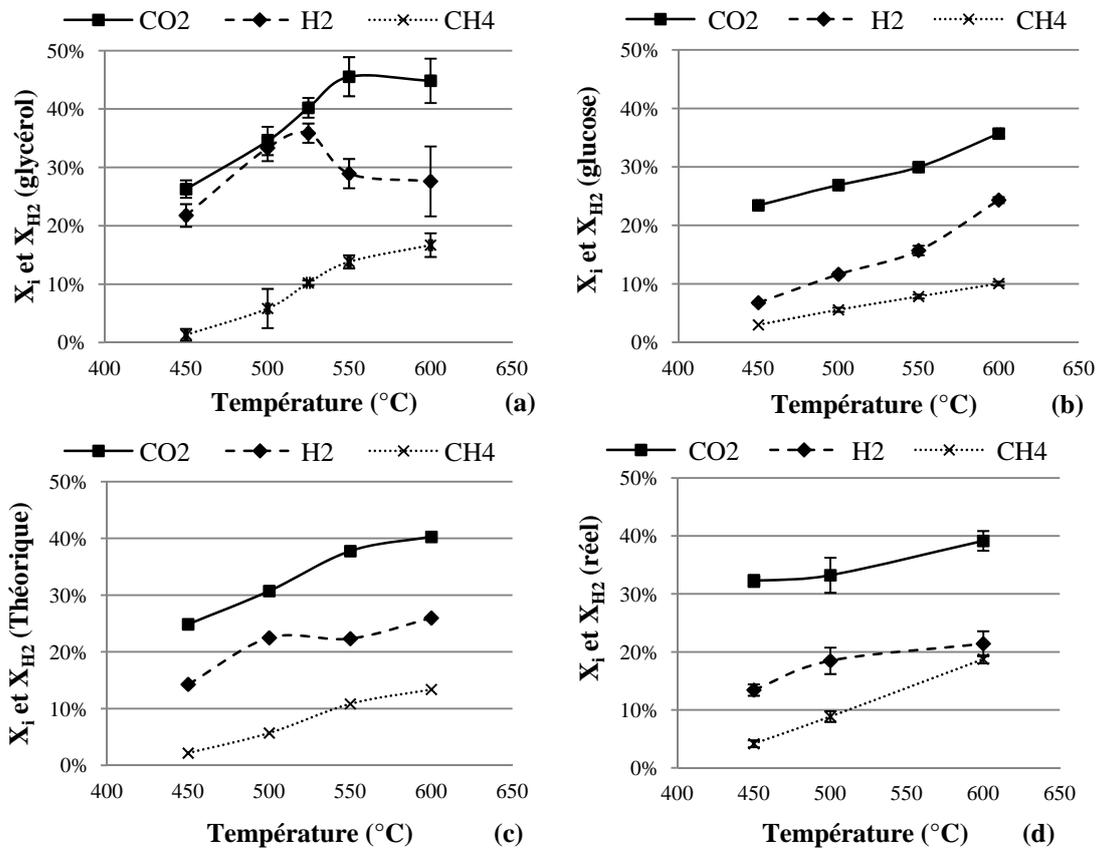


Figure 5-5 : Influence de la température sur X_i et X_{H_2} de différentes solutions traitées par le réacteur batch. (a) : la solution de glycérol, (b) : la solution de glucose; (c) : la valeur moyenne théorique de a et b; (d) : la valeur expérimentale de la solution de mélange de glucose et glycérol. ([Glucose] = [glycérol] = 0,54 mol L⁻¹, 25 MPa, [K₂CO₃] = 0,05 mol L⁻¹, 60 min.

La Figure 5-5 présente les taux de conversion du carbone en CO_2 et CH_4 et celui de l'hydrogène en H_2 en fonction de la température, afin d'étudier les interactions possibles entre les composés. Les différents graphes représentent les taux de conversion d'une solution de glycérol (Figure 5-5 (a)), d'une solution de glucose (Figure 5-5 (b)), la combinaison théorique des valeurs des 2 figures précédentes pour représenter le mélange (Figure 5-5 (c)) et les taux de conversion obtenus

expérimentalement avec une solution contenant du glucose et du glycérol (Figure 5-5 (d)).

La comparaison de la Figure 5-5 (a) (glycérol) avec la Figure 5-5 (b) (glucose) montre que les profils des taux de conversion sont différents pour ces deux composés aux températures supérieures à 500°C. Plus particulièrement, le taux de conversion de l'hydrogène en H_2 présente une diminution entre 500 et 525°C pour la solution de glycérol alors qu'en présence de glucose ce taux continue d'augmenter. En cumulant les résultats obtenus avec les substances pures, la Figure 5-5 (c) est obtenue. La diminution du taux de conversion X_{H_2} influence le profil théorique global du paramètre X_{H_2} . En effet, il présente théoriquement une stabilisation entre 500 et 550°C. En résumé, les profils des taux de conversion obtenus pour la solution de glucose sont relativement linéaires, alors les profils plus abrupts rencontrés avec la solution de glycérol dévient sur le profil théorique global. La Figure 5-5 (d) présente les profils des taux de conversions obtenus expérimentalement avec une solution contenant du glucose et du glycérol. Les profils expérimentaux et théoriques sont assez proches. Malgré tout, le taux de conversion du carbone en CO_2 se stabilise plus fortement entre 500 et 550°C que le prévoyait la courbe calculée et la diminution du taux de conversion de l'hydrogène en H_2 est plus marquée. Par ailleurs, les valeurs expérimentales de ces taux sont inférieures, sauf concernant le CO_2 à 450°C. La forte ressemblance entre les valeurs théoriques et expérimentales indique que les interactions entre le glucose et le glycérol doivent être faibles pendant la gazéification en eau supercritique.

Pour conclure cette partie, une température de gazéification élevée permet d'améliorer la gazéification de la solution contenant le glucose et le glycérol. L'efficacité du catalyseur (K_2CO_3), significative à basse température (450-500°C), diminue avec l'augmentation de la température tant pour la gazéification du carbone, que pour la génération de H_2 . Les taux de conversion les plus élevés sont obtenus à 600°C pour les échantillons avec le catalyseur. Sous ces conditions opératoires, la gazéification de la solution de mélange de glucose et de glycérol semble être la combinaison des comportements individuels de chacune des substances pures. Par conséquent, l'influence de la concentration de catalyseur sur la gazéification sera étudiée à 600°C.

5.1.4 Influence de la concentration de catalyseur

La Figure 5-6 (a) illustre l'influence de la concentration du catalyseur sur la fraction de carbone converti en gaz. La Figure 5-6 (b) montre le taux de conversion du carbone en gaz i et celui de l'hydrogène en H_2 pour les solutions de mélange traitées à $600^\circ C$. La concentration de catalyseur (K_2CO_3) varie entre 0 et $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (0-1,4% en masse).

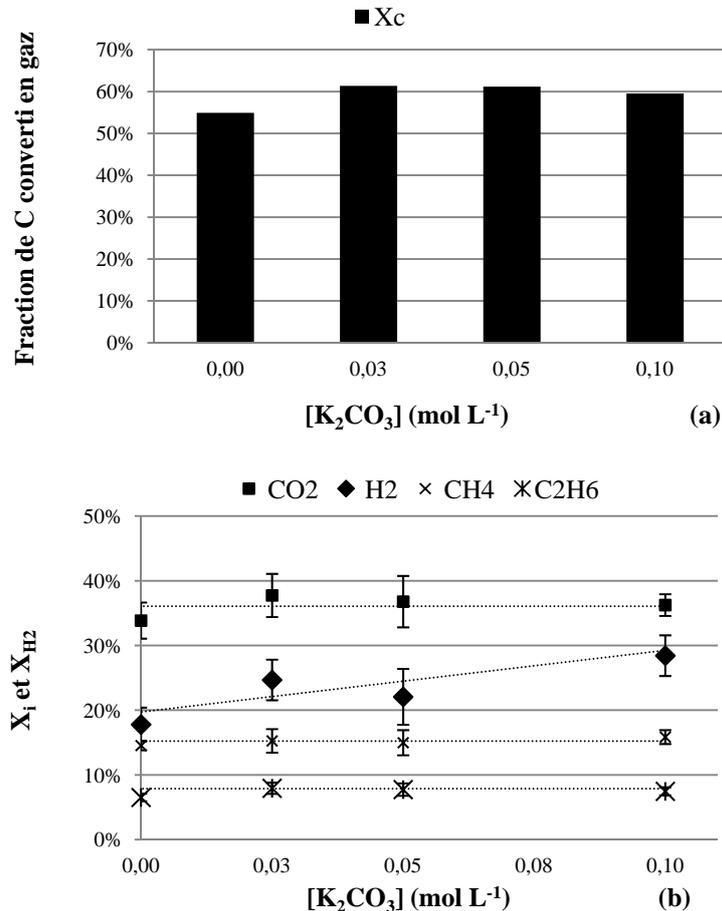


Figure 5-6 : Influence de la concentration de catalyseur sur X_c (a), X_i et X_{H_2} (b) de la solution de mélange de glucose et glycérol ($[glucose] = [glycérol] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$, 25 MPa, $600^\circ C$, 60 min).

La Figure 5-6 (a) montre que la fraction de carbone converti en gaz augmente en présence de catalyseur. Cette fraction augmente légèrement de 55% à 61% puis se stabilise pour les concentrations plus élevées de catalyseur (maximum à $0,03 \text{ mol L}^{-1}$). Ce résultat est cohérent avec les conclusions de la Figure 5-3, où l'effet du catalyseur était moins important pour une température de gazéification de $600^\circ C$. Il n'y a pas d'influence significative sur le taux de conversion du carbone lorsque la concentration de catalyseur augmente de $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Donc la concentration du catalyseur n'est pas un facteur limitatif du processus de gazéification sous ces conditions opératoires. Ceci indique que le catalyseur ne joue pas directement un rôle

sur le substrat à cette température. Le rôle d'un catalyseur alcalin tel que K_2CO_3 est de favoriser la réaction du "water gas shift", c'est-à-dire la réaction entre le CO et H_2O .

La Figure 5-6 (b) montre la variation du taux de conversion du carbone en gaz et de l'hydrogène en H_2 en fonction de la quantité de catalyseur. De manière globale, les taux de conversion du carbone en CH_4 et C_2H_6 restent à peu près constants en fonction de la concentration du catalyseur, même si une légère augmentation est observée avec l'ajout du catalyseur. Le taux de conversion du carbone en CO_2 augmente avec l'ajout du catalyseur puis se stabilise dans le domaine de concentration. Le taux de conversion de l'hydrogène en H_2 augmente de manière significative de 18 à 28%. Mais cette augmentation n'est pas monotone, une faible fluctuation de X_{H_2} est obtenue à une concentration de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. En tenant compte de la barre d'erreur, cette fluctuation peut être négligée. Le profil général indique que K_2CO_3 joue un rôle important pour améliorer la production d'hydrogène. La mesure du carbone organique total résiduel dans la solution confirme une très faible variation de cette valeur avec l'augmentation de la concentration de catalyseur (non représentée). L'effet de la concentration du catalyseur est peu ressenti par les phases gaz et liquide. Donc, K_2CO_3 favorise légèrement la gazéification de carbone à 600°C , et l'augmentation de sa concentration améliore la génération de H_2 .

5.1.5 Conclusions

Le glucose et le glycérol, molécules modèles de la biomasse, sont largement étudiés dans le domaine de la gazéification en eau supercritique, mais, l'interaction entre ces deux substances n'avait pas encore été étudiée. L'objectif de ce travail était de mener la gazéification de la solution de mélange de glucose et glycérol en eau supercritique dans un réacteur batch, où K_2CO_3 est utilisé comme catalyseur. Les principales conclusions sont les suivantes :

- La présence concomitante des molécules de glycérol et de glucose en composition équimolaire a une influence très faible sur leur comportement individuel lors de la gazéification de la solution en conditions supercritiques. Une solution de mélange produit quasiment autant de gaz que la somme théorique des quantités de gaz obtenues avec les solutions contenant chacune des substances ;

- La gazéification est quasiment proportionnelle à la composition de la solution de mélange de glucose et de glycérol et une solution riche en glycérol produit plus de gaz valorisable (hydrogène, méthane...);
- Une température plus élevée (600°C) améliore la gazéification de la solution de mélange de glucose et de glycérol par rapport à des températures relativement faibles (450-500°C);
- Le catalyseur (K₂CO₃) améliore la gazéification à 450 et 500°C, mais son influence globale sur le volume du gaz est moins importante à 600°C;
- La génération de H₂ est favorisée par l'action du catalyseur K₂CO₃.

La gazéification du glycérol n'est pas perturbée par la présence du glucose. La présence du catalyseur augmente la production d'hydrogène. La partie suivante va s'intéresser à un système pouvant contenir des impuretés organiques et minérales et étudier l'effet sur la gazéification.

5.2 Influence des impuretés contenues dans le glycérol brut sur la gazéification en eau supercritique

La production de biodiesel augmente dans le contexte de l'épuisement des ressources de combustibles fossiles (pétrole) et du développement des énergies renouvelables. Le procédé de transestérification catalytique avec méthanol de la biomasse produit du biodiesel (Figure 5-7), où le glycérol brut est un sous-produit à exploiter. L'une des méthodes d'exploitation pourrait être la production d'hydrogène à partir de la gazéification de glycérol brut en eau supercritique. L'application de ce procédé à une solution de glycérol pur montre la possibilité d'utiliser le glycérol brut comme matière première afin de produire un gaz riche en hydrogène.

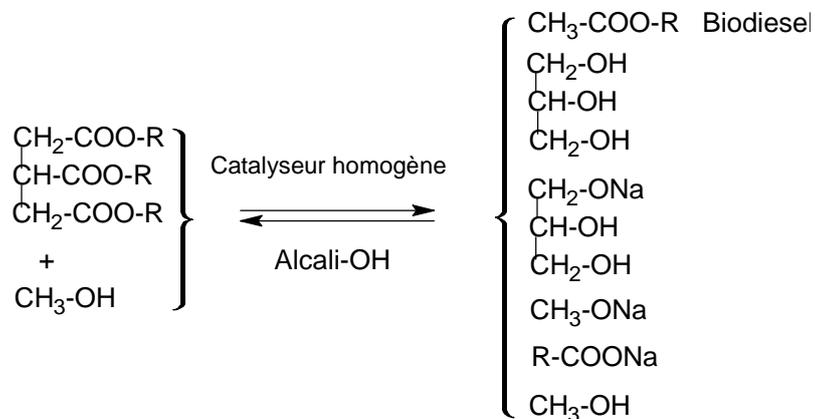


Figure 5-7 : Schéma réactionnel de la transestérification de la biomasse.

Le glycérol brut utilisé dans cette étude est issu d'un pilote de production de biodiesel de l'Ecole des Mines de Nantes. Lors de la réaction de transestérification, le glycérol produit est un liquide visqueux qui se solidifie vers 6°C (Figure 5-8).



Figure 5-8 : Image du glycérol brut.

Le glycérol brut issu de ce type de procédé n'est pas un produit pur. Notamment son pH de 11,4 en fin de réaction peut modifier les équilibres acido-basiques des 3 fonctions alcool présentes sur la molécule de glycérol. Ce pH basique provient de l'utilisation d'un milieu alcalin (notamment NaOH) pour la réalisation de la réaction. De ce fait, le glycérol brut obtenu expérimentalement comme sous produit de la production de biodiesel est un mélange composé de glycérol, de glycérate de sodium, de méthanol, de sels de sodium et d'acides carboxyliques etc... Sa formule moléculaire brute ne sera donc pas équivalente à celle du glycérol pur ($C_3H_8O_3$). Une analyse élémentaire est alors nécessaire pour estimer sa formule moléculaire équivalente. Le Tableau 5-3 présente la composition du glycérol brut déterminée comme la moyenne des analyses de 4 échantillons différents (conditions de production différentes) :

Echantillon	Composition de glycérol brut (% en masse)				
	C	H	O	Na	Si
1	38,31	7,98	36,80	3,31	1,61
2	56,37	10,54	29,78	2,65	4,06
3	59,53	10,45	24,95	2,30	1,60
4	53,57	9,84	24,57	2,31	1,51
Moyenne	51,94	9,70	29,02	2,64	2,20

Tableau 5-3 : Composition massique du glycérol brut.

Le Tableau 5-3 donne la composition massique moyenne du glycérol brut. En plus des éléments C, H, O, Na et Si, le glycérol brut contient des traces de S et de Ca. Les éléments représentant la masse la plus importante sont le carbone et l'oxygène. En

transformant ces valeurs massiques en valeurs molaires, la formule moléculaire équivalente peut être proposée et elle correspond à $C_{4,3}H_{9,7}O_{1,8}Na_{0,1}Si_{0,08}$. Ce résultat indique qu'une mole de glycérol brut contient plus de carbone et d'hydrogène qu'une mole de glycérol pur, et que la part d'oxygène est plus faible. La gazéification totale du glycérol brut avec de l'eau s'écrit alors :



L'équation suivante rappelle le cas de la gazéification totale de glycérol pur :



La gazéification d'une « mole » de glycérol brut devrait donc conduire, pour une réaction totale, à une quantité supérieure d'hydrogène par rapport à la gazéification du glycérol pur. Par contre, le gaz produit avec le glycérol pur contiendrait de l'hydrogène à une fraction molaire maximale de 0,7, tandis que la fraction molaire de H_2 dans le gaz issu du glycérol brut serait de 0,66. En résumé, une mole de glycérol brut comparée à une mole de glycérol pur permettrait de produire plus de gaz (12,55 mol contre 10 mol), plus d'hydrogène (8,25 mol au lieu de 7 mol) mais la fraction molaire de l'hydrogène dans le gaz produit serait inférieure (0,66 au lieu de 0,7).

La présence d'impuretés dans le glycérol influence donc la masse de matière organique et minérale utilisée pour la préparation des solutions. Afin de représenter au mieux les performances de gazéification du glycérol brut en vue d'une application industrielle, il est plus judicieux de ramener la production de gaz à la masse de glycérol prélevée. Par conséquent, c'est le rendement de production du gaz i (Y_i en mmol par g de glycérol Eq 2-17) qui sera utilisé comme paramètre indicatif du comportement de gazéification du glycérol brut en eau supercritique. Ce rendement sera aussi comparé aux valeurs obtenues avec le glycérol pur.

Ce chapitre rassemble les résultats concernant la gazéification du glycérol brut en eau supercritique. Une étude de l'influence des paramètres opératoires a été réalisée dans les mini-autoclaves (température, pression, concentration du catalyseur, concentration de glycérol brut, temps de réaction) comme défini dans le Tableau 5-1.

5.2.1 Influence de la température et du catalyseur

Afin d'étudier l'influence du catalyseur à différentes températures, deux séries d'expériences ont été effectuées. Pour la série 1, les solutions de glycérol brut à 3,5%

en masse¹ ont été traitées avec et sans catalyseur à différentes températures (450-600°C) sous une pression de 25 MPa et pendant 60 min. L'objectif est alors de déterminer si le catalyseur ajouté (K_2CO_3 , 0,5% en masse, $0,036 \text{ mol L}^{-1}$) a le même effet sur toute la gamme de températures. Pour la série 2, les solutions de glycérol brut de 3,5% en masse sont préparées avec différentes concentrations de catalyseur (K_2CO_3 , de 0,3 à 2% en masse ; $0,022\text{-}0,14 \text{ mol L}^{-1}$), puis traitées à 525°C, sous une pression de 25 MPa et pendant 60 min (afin de comparer avec les résultats de glycérol pur). L'objectif de cette série est de trouver la concentration optimale de catalyseur.

Le glycérol brut, en comparaison avec le glycérol pur, contient déjà une quantité non négligeable de sels alcalins (notamment du sodium), pouvant agir en tant que catalyseur de la réaction de gazéification. L'idée est ici de quantifier l'effet d'une quantité connue de catalyseur ajoutée sur les performances de la gazéification et donc de déterminer si l'opération de gazéification nécessite l'ajout de catalyseur pour être améliorée.

Série 1 : influence du catalyseur à différentes températures

Bilan sur le carbone

La Figure 5-9 présente la distribution du carbone entre les phases gazeuses et liquides (COT et CI) en fonction de la température et pour des expériences réalisées avec ou sans ajout de K_2CO_3 .

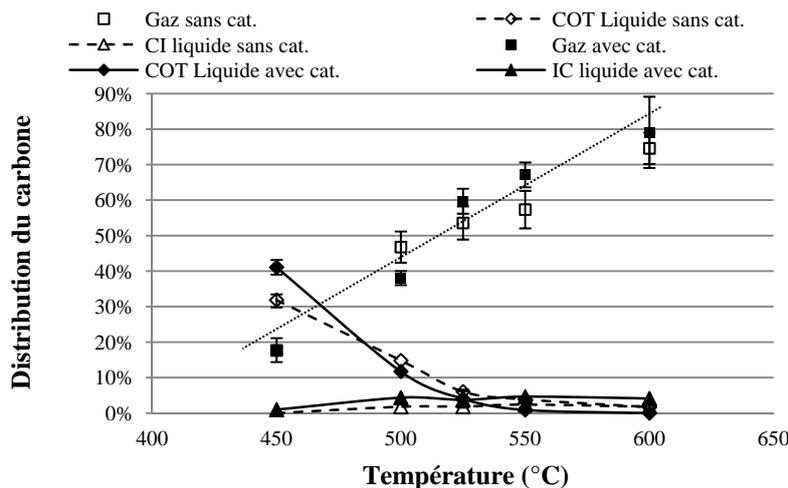


Figure 5-9 : Influence du catalyseur (K_2CO_3) sur la distribution du carbone en phase gaz et liquide à différentes températures (450- 600°C, 25 MPa, 60 min, [glycérol brut]=3,5% en masse, [K_2CO_3]=0,5% en masse).

¹ La valeur du COT de la solution de glycérol brut à 3,5% en masse est équivalente à celle de la solution de glycérol pur à 5% en masse.

La fraction de carbone converti en gaz (X_C) augmente avec la température pour les expériences avec et sans catalyseur ajouté. Les deux courbes ont des tendances relativement similaires en tenant compte de l'erreur sur chaque mesure. En moyenne, avec les points expérimentaux présentés, le profil d'évolution est proche de la linéarité. Les valeurs maximales de 79% et 75% sont obtenues pour les expériences avec et sans catalyseur à 600°C et les valeurs minimales de 18% sont obtenues à 450°C. L'effet de la température sur la conversion du carbone vers la phase gaz est démontrée, par contre l'ajout de catalyseur ne modifie pas fondamentalement le comportement à la gazéification.

La quantité de carbone organique total (COT) dans la phase liquide diminue avec l'augmentation de la température. Excepté à 450°C, la valeur du COT évolue avec la température selon le même profil, en présence ou non de catalyseur ajouté.

La quantité de carbone inorganique dans le liquide augmente légèrement avec la température. Cette quantité est supérieure en présence de catalyseur. La diminution du taux de COT résiduel est en accord avec l'augmentation du taux de conversion du carbone vers la phase gaz. La part du carbone récupéré sous forme de carbone inorganique en solution est faible et les valeurs obtenues avec la solution de glycérol en présence de catalyseur sont supérieures à celles de la solution sans catalyseur. La part de carbone déposée sous forme solide (obtenue par calcul) est faible, d'environ 15%.

La température a donc une influence importante sur la gazéification de glycérol brut. Le catalyseur (K_2CO_3) a moins d'influence sur la gazéification en eau supercritique du glycérol brut que sur celle du glycérol pur, car le glycérol brut contient déjà un catalyseur alcalin (NaOH) [10].

Composition du gaz

Le produit gazeux est constitué principalement de H_2 , CO_2 , CH_4 et C_2H_6 ainsi que de faibles quantités de C_2H_4 . Les rendements de gaz principaux en fonction de la température et du catalyseur ajouté sont présentés à la Figure 5-10. Le rendement est exprimé en mmol de gaz par gramme de glycérol brut introduit dans le réacteur. Les rendements des gaz augmentent avec la température. Ces valeurs de rendement pour la production des gaz CO_2 , CH_4 et C_2H_6 sont équivalentes en présence ou absence de K_2CO_3 ajouté. Par contre la Figure 5-10 (a) montre que la présence de K_2CO_3 améliore remarquablement la production d'hydrogène entre 450 et 525°C. A 550°C,

les rendements sont équivalents et à 600°C, la présence de K_2CO_3 améliore légèrement cette valeur. La production maximale d'hydrogène est obtenue à 525°C en présence de K_2CO_3 , et elle vaut 12,8 mmol de H_2 par gramme de glycérol brut. Comme évoqué précédemment, 100 g de glycérol brut correspond à la formule moléculaire suivante $C_{4,3}H_{9,7}O_{1,8}Na_{0,1}Si_{0,08}$, et produirait 12,8 mol d'hydrogène si la réaction était totale. Alors 1 g de glycérol brut pourrait produire 82,5 mmol de H_2 . Les quantités d'hydrogène obtenues expérimentalement sont très inférieures à cette valeur maximale attendue. Par contre, comme dans le cas du glycérol pur, le profil du rendement augmente jusqu'à 525°C puis diminue à 550°C pour réaugmenter. La molécule de glycérol présente donc un comportement particulier vis-à-vis de la production d'hydrogène, en présence de K_2CO_3 , dans ce domaine de température.

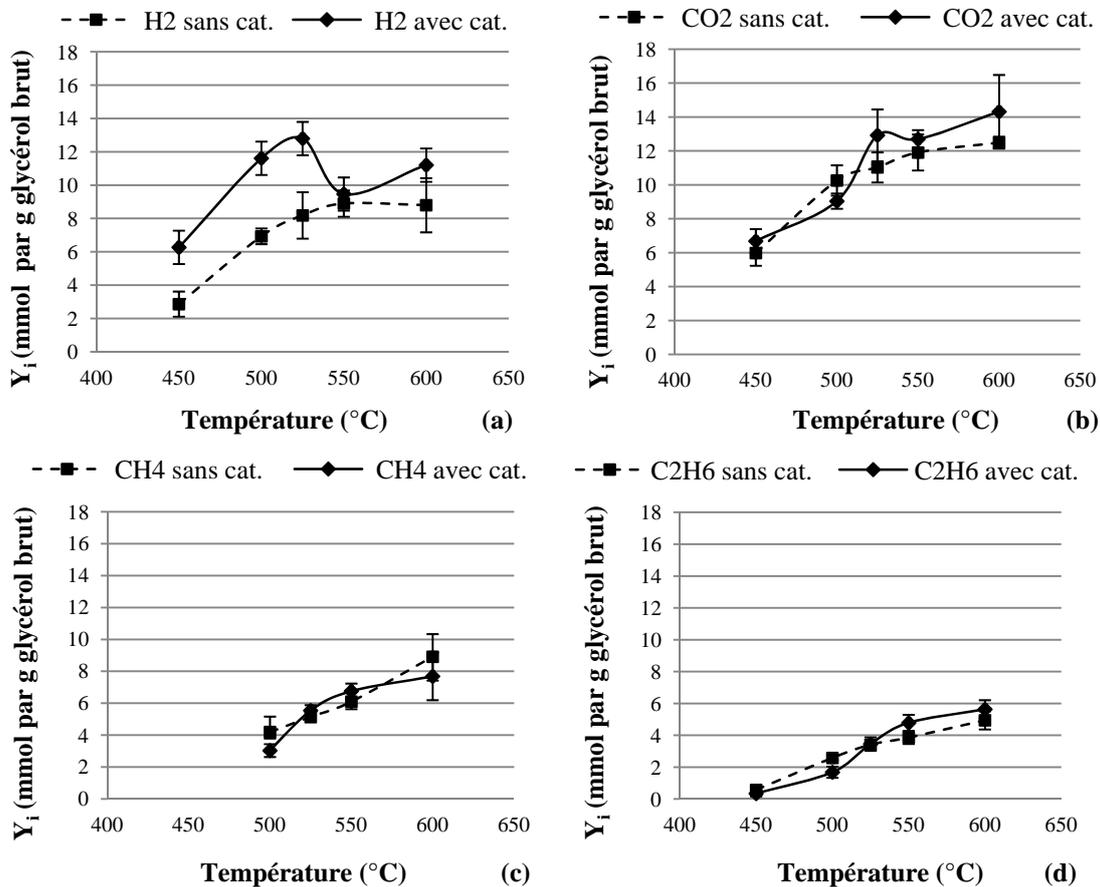


Figure 5-10: Influence de la température sur le rendement de gaz i (Y_i) (450 – 600°C, 25 MPa, 60 min, [glycérol brut]=3,5% en masse, [K_2CO_3]=0,5% en masse).

Comparaison du glycérol pur du glycérol brut

La Figure 5-11 montre les rendements obtenus en SCWG pour des solutions de glycérol pur et de glycérol brut en fonction de la température et en présence de K_2CO_3 .

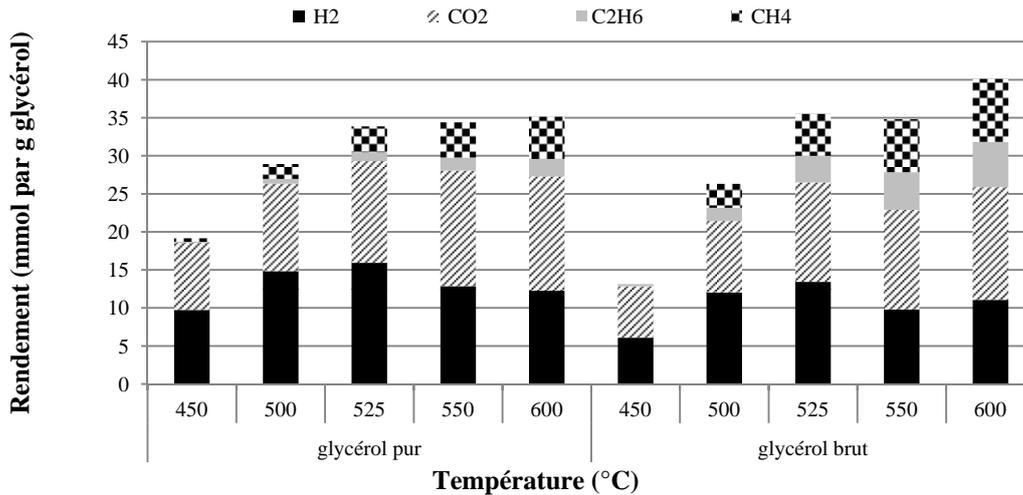


Figure 5-11 : Comparaison de l'influence de la température sur le rendement du gaz i des solutions de glycérol pur (5% en masse) et de glycérol brut (3,5% en masse) (450-600°C, 25 MPa, 60 min. $[K_2CO_3]_{\text{glycérol brut}} = 0,5\%$ en masse, $[K_2CO_3]_{\text{glycérol pur}} = 1,5\%$ en masse).

Le rendement total de production de gaz augmente entre 450 et 525°C pour les deux solutions. Ensuite, la capacité de gazéification se stabilise pour le glycérol pur, tandis qu'elle ré-augmente pour le glycérol brut vers la fin de l'intervalle étudié. Les valeurs maximales obtenues à 600°C correspondent à 40 mmol par g de glycérol brut et 35 mmol par g de glycérol pur. Ce comportement peut s'expliquer par l'amélioration de la cinétique à haute température et la présence de divers sels (probablement précipités, catalyse hétérogène) dans le glycérol brut qui peuvent catalyser les réactions de gazéification. De plus, les composés organiques contenus dans le glycérol brut peuvent présenter des structures différentes et peut-être plus faciles à gazéifier. Les hydrocarbures légers (CH₄ et C₂H₆) sont produits en plus grande quantité lorsque la température augmente et leur production est favorisée avec la solution de glycérol brut. Le rendement à la production de CO₂ augmente avec la température, mais il est légèrement moins important dans le cas de la solution de glycérol brut. Enfin le rendement à la production d'hydrogène augmente jusqu'à 525°C puis diminue dans les deux cas. Ceci indique que le glycérol, brut ou pur, a une température optimale de production de l'hydrogène.

Les effets catalytiques différents des ions K⁺ et Na⁺ peuvent aussi jouer un rôle expliquant des différences observées entre les deux types de glycérol. Les études précédentes (partie 4.4.4) ont montré que K⁺ favorisait plus la production de CH₄ que Na⁺. Cependant, les expériences portant sur le glycérol brut contenant Na⁺ et K⁺ ne confirment pas cette conclusion. L'autre point de différence entre les deux glycérols

est la composition molaire. Le rapport entre les nombres d'atomes d'hydrogène et de carbone est inférieur dans le cas du glycérol brut, ceci pourrait être relié à la production plus importante d'hydrocarbures. Pour une température donnée, la gazéification du glycérol pur produit préférentiellement l'hydrogène, alors que la gazéification de glycérol brut favorise la génération d'hydrocarbures légers.

Alors que l'effet de la température semble démontrer une zone optimale pour la production d'hydrogène et notamment à 525°C, la série d'expériences suivante présente l'effet de la variation de la concentration du catalyseur ajouté à cette température sur la production d'hydrogène, à cette température.

Série 2 : influence de la concentration de catalyseur

Afin d'étudier l'influence de la concentration en catalyseur, cinq expériences avec des concentrations en K_2CO_3 différentes ont été réalisées.

Bilan sur le carbone

Les faibles variations de la fraction de carbone converti en gaz (Figure 5-12 (a)) indiquent que la concentration de catalyseur (K_2CO_3) a peu d'influence sur la gazéification de carbone. Cependant la réduction du COT résiduel et l'augmentation du CI résiduel lorsque la concentration de catalyseur augmente montre qu'une concentration de catalyseur élevée favorise la fixation du CO_2 sous forme de carbonates/bicarbonates. Ceci est en rapport avec le pH basique de la solution de glycérol brut (pH de 8,5 initialement et de 9 après gazéification).

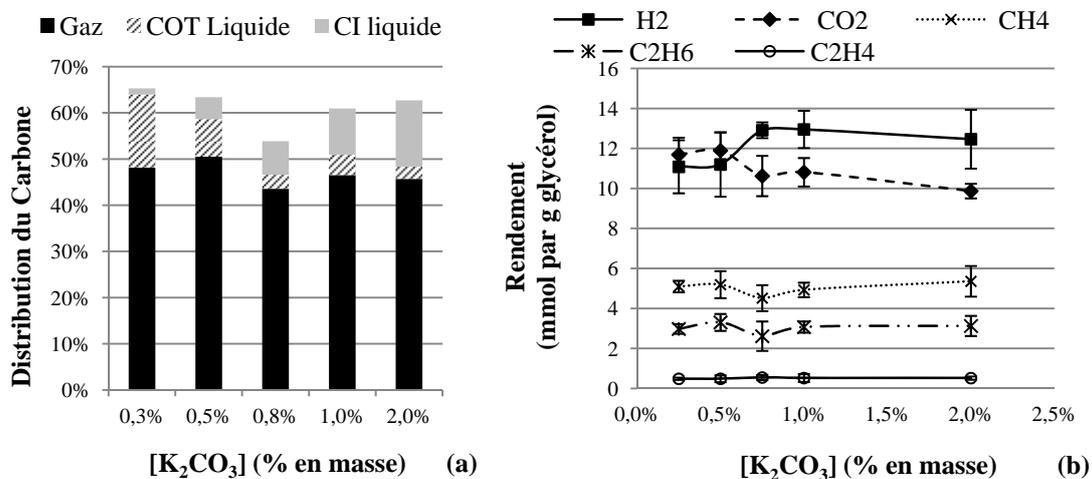


Figure 5-12: Influence de la concentration de catalyseur sur la distribution du carbone en phase gaz et liquide(a) et le rendement du gaz (b) (525°C, 25 MPa, 60 min, [glycérol brut]=3,5% en masse, [K₂CO₃]=0,25-2% en masse).

Composition du gaz

Les gaz principaux de la gazéification du glycérol sont H_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 . Les taux de conversion de carbone en CH_4 , C_2H_6 et C_2H_4 restent quasiment stables lorsque la concentration de K_2CO_3 augmente de 0,25 à 2% en masse. Le taux de conversion de l'hydrogène en H_2 présente une très faible augmentation de 1,37 mmol par g de glycérol brut sur l'ensemble de la gamme tandis que le taux de conversion du carbone en CO_2 présente une réduction de 1,81 mmol par g de glycérol brut. Cette variation est moins marquée en tenant compte de l'incertitude de mesure. Ceci montre que la concentration de K_2CO_3 n'est pas un facteur influant la composition du produit gazeux. Une concentration élevée de K_2CO_3 favorise légèrement la production d' H_2 .

Comparaison du glycérol pur du glycérol brut

La Figure 5-13 compare l'influence de la concentration de K_2CO_3 sur la gazéification en eau supercritique des solutions de glycérol pur et brut.

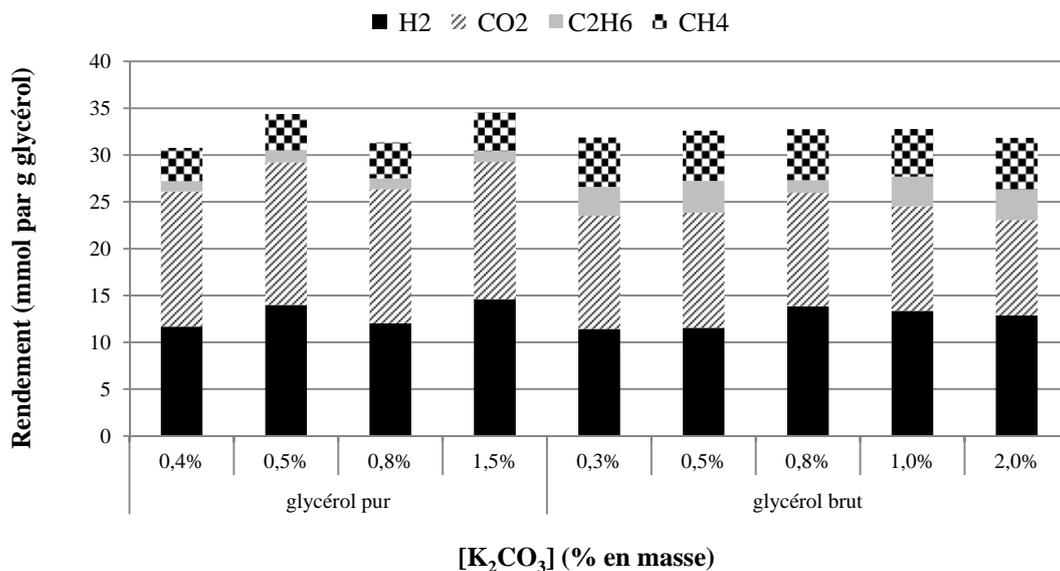


Figure 5-13 : Comparaison de l'influence de la concentration de K_2CO_3 sur le rendement du gaz i des solutions de glycérol pur (5% en masse) et de glycérol brut (3,5% en masse). (450-600°C, 25 MPa, 60 min. $[K_2CO_3]_{\text{glycérol brut}} = 0,5\%$ en masse, $[K_2CO_3]_{\text{glycérol pur}} = 1,5\%$ en masse.

L'effet de la concentration de K_2CO_3 ajouté à une solution de glycérol pur ou de glycérol brut est minime dans les conditions étudiées. En effet, la variation de la concentration conduit à une valeur stable, ou oscillante autour d'une valeur moyenne, du rendement global de production de gaz. Les rendements obtenus pour les différents gaz présentés ne permettent pas non plus de dégager une tendance liée à

l'augmentation de la concentration de K_2CO_3 . Par contre en comparant les solutions de glycérol brut et pur, il apparaît que la solution de glycérol pur produit légèrement plus d'hydrogène que celle de glycérol brut. Cependant, le glycérol brut avantage la production d'hydrocarbures. Ceci est bien en accord avec la conclusion de la première série d'expérience (Influence du catalyseur à différentes températures). Une concentration de catalyseur élevée réduit le rendement en CO_2 de la gazéification d'une solution de glycérol brut car l'absorption avec réaction du CO_2 est fortement favorisée par le pH alcalin de la solution de glycérol brut ; en effet, le pH des solutions finales se situe autour de 8,5. Le pH de la solution de glycérol pur étant neutre, alors le CO_2 se dissout peu dans la phase liquide.

En résumé, la gazéification du glycérol brut dépend fortement de la température, tout comme la gazéification de solutions de glycérol pur. Pour une température donnée, la solution de glycérol brut favorise plus la production d'hydrocarbures que celle de glycérol pur. La gazéification de glycérol brut dépend peu de la concentration de catalyseur (K_2CO_3) car il contient initialement du NaOH, un catalyseur alcalin. La présence d'hydroxyde de sodium dans la solution de glycérol brut et l'ajout contrôlé de carbonate de potassium a démontré que la réactivité des deux cations était différente vis-à-vis de la température. Ceci indique que le couple température/pression, qui induit des propriétés différentes telles que la solubilisation des sels, doit être étudié.

5.2.2 Influence de la pression

Les expériences sont conduites à $525^\circ C$, avec une solution de glycérol brut de 3,5% en masse et de K_2CO_3 de 0,5% en masse. La pression varie entre 20 et 28 MPa. Le temps de réaction est fixé à 60 min. La Figure 5-14 montre la distribution du carbone et le rendement à la production du gaz en fonction de la pression.

Bilan sur le carbone et composition du gaz

La distribution du carbone entre les différentes phases et le rendement de chaque gaz varient faiblement pour les trois pressions étudiées. Les études précédentes avaient montré que la pression n'avait pas d'influence significative sur la gazéification du carbone ni sur la composition du gaz (partie 4.2.2). Les expériences présentées à la Figure 5-14 (a) et à la Figure 5-14 (b) reconfirment pour le glycérol brut. L'effet de la

modification avec la pression des propriétés physiques de l'eau et leur incidence sur les sels ne peut pas être quantifié à partir de ces résultats.

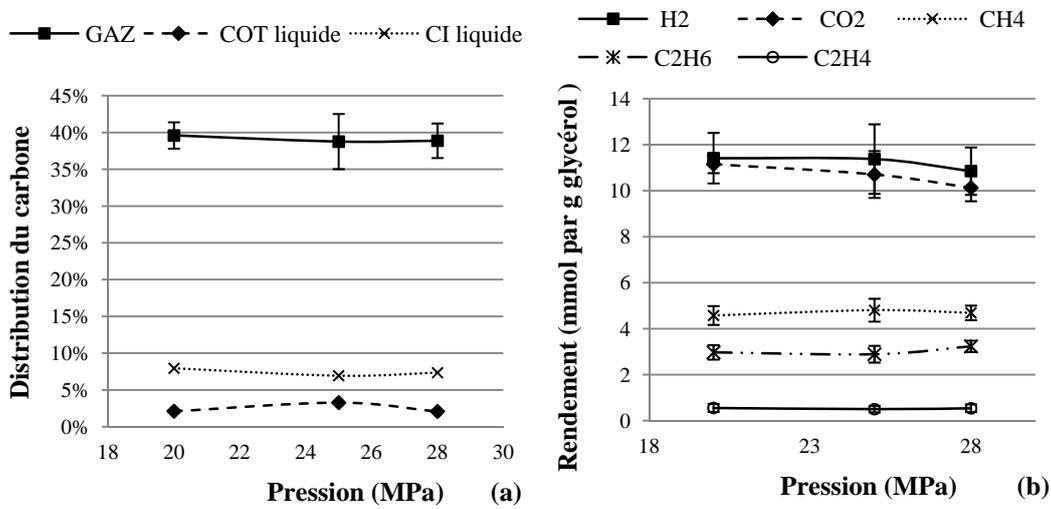


Figure 5-14 : Influence de la pression sur la distribution du carbone (a) et le rendement du gaz i (b) (525°C, 20-28 MPa, 60 min, [glycérol brut]=3,5% en masse, [K₂CO₃]=0,5 % en masse).

Comparaison du glycérol pur du glycérol brut

Les rendements de gazéification obtenus avec des solutions de glycérol pur et brut sont comparés à la Figure 5-15.

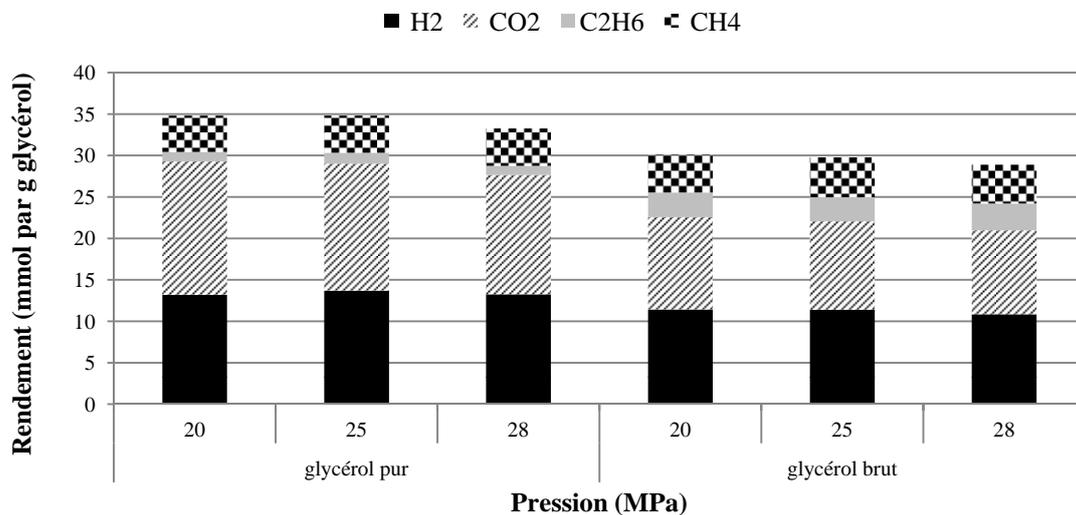


Figure 5-15 : Comparaison de l'influence de la pression sur le rendement du gaz i des solutions de glycérol pur (5% en masse) et de glycérol brut (3,5% en masse). (525°C, 20-28 MPa, 60 min. [K₂CO₃]_{glycérol brut} = 0,5% en masse, [K₂CO₃]_{glycérol pur} = 1,5% en masse).

Ils présentent les mêmes tendances, l'augmentation de la pression réduit légèrement le rendement total et la pression n'a quasiment pas d'influence sur la composition du gaz.

Comme observé précédemment, la solution de glycérol pur favorise la production d'hydrogène, alors que la solution de glycérol brut produit plus d'hydrocarbures légers.

5.2.3 Influence du temps de réaction

Les expériences sont menées dans les mini-réacteurs à 525°C et 25 MPa. Une solution de glycérol brut de 3,5% en masse contenant K_2CO_3 à 0,5% en masse ($0,036 \text{ mol L}^{-1}$) est utilisée afin d'examiner l'influence du temps de réaction. Chaque manipulation est réalisée pour un temps donné allant de 5 à 120 min.

Bilan sur le carbone

La Figure 5-16 représente la distribution du carbone entre les phases liquides (COT et CI) et gaz en fonction du temps de réaction.

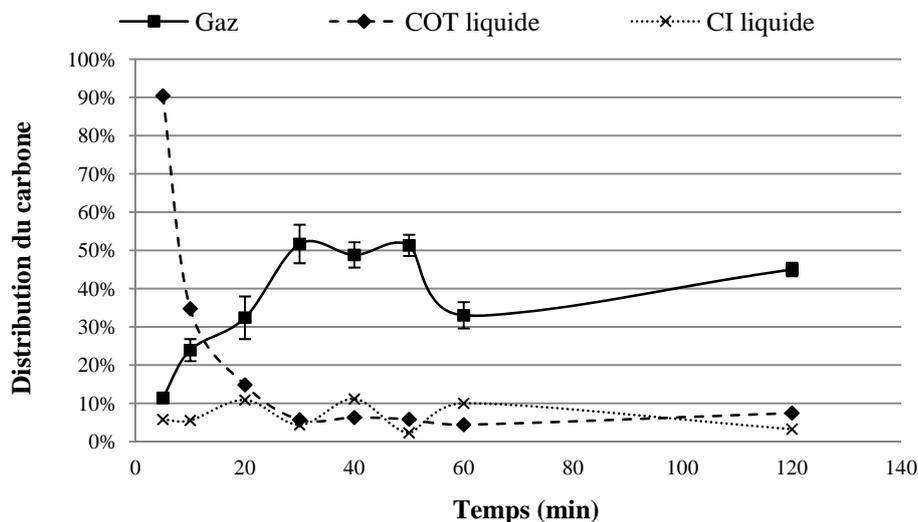


Figure 5-16 : Influence du temps de réaction sur la distribution du carbone (525°C, 25 MPa, 3-120 min, [glycérol brut]=3,5% en masse, [K_2CO_3]=0,5 % en masse).

La Figure 5-16 montre que la quantité de carbone organique total (COT) diminue rapidement dans la solution au cours du temps au profit d'une augmentation de la part de carbone dans la phase gazeuse. Après 5 min de réaction, la valeur du COT dans le liquide représente 90% de la quantité de carbone organique introduite initialement dans la solution et après 10 min de temps de réaction, cette valeur ne représente plus que 35%. Au delà de 30 min, la solution ne contient pas plus de 8% du COT introduit initialement par le glycérol brut. La minéralisation de la matière organique atteint donc un palier à partir de 30 min. Ceci indique qu'à partir de ce temps de réaction, les molécules organiques contenues dans le milieu liquide peuvent réagir entre elles (oxydation, hydrolyse, polymérisation...) mais les espèces ainsi formées ne se

trouveront pas en phases gaz, solide ou huile à l'issue du processus (conditions normales).

La quantité de carbone inorganique (CI) recueillie dans la phase liquide représente moins de 10% du carbone organique initial et cette valeur est oscillante en fonction du temps de réaction. Ces variations sont probablement dues à des répartitions différentes du CO₂ dissous entre ces deux phases. Ceci peut provenir du fait que la solution est analysée dans un état qui n'est peut être pas l'état d'équilibre thermodynamique. La part de carbone recouvrée dans la phase gazeuse augmente rapidement (de 6% à 52%) de 5 à 30 min de temps de réaction puis se stabilise jusqu'à 45 min. Ensuite cette valeur diminue puis réaugmente. Les diminutions de la part de carbone dans la phase gaz coïncident avec les augmentations observées pour le CI. Les résultats montrent que la gazéification du carbone se produit essentiellement pendant les 30 premières minutes, ensuite le processus semble concerner plutôt les phases solides/huileuses et/ou gaz. En effet, la part de carbone relevée par l'addition de ces 3 données (COT, CI et carbone dans le gaz) couvre environ 70% du carbone initial. Les phases huileuses et solides contiennent donc une quantité de carbone non négligeable.

Composition du gaz

La Figure 5-17 montre l'influence du temps de réaction sur la production des principaux produits gazeux.

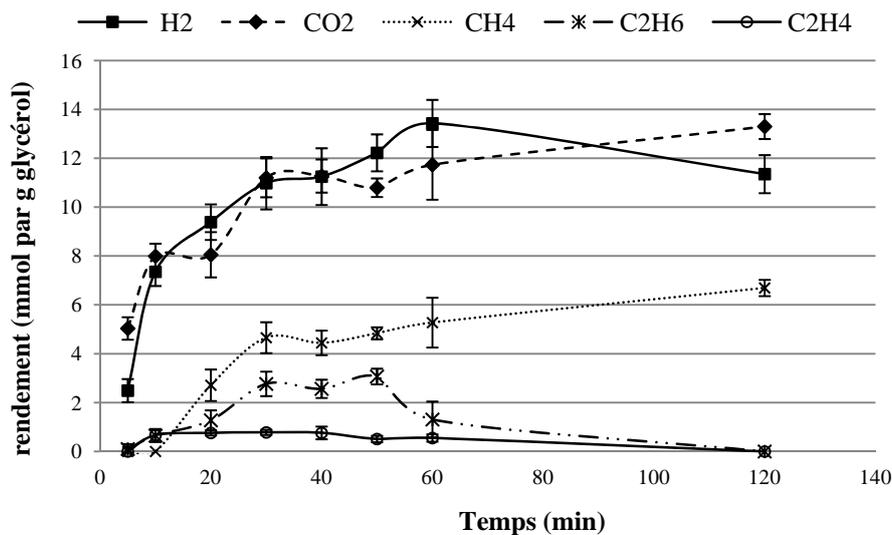


Figure 5-17: Influence du temps de réaction sur le rendement du gaz i (525°C, 25 MPa, 5-120 min, [glycérol brut]=3,5% en masse, [K₂CO₃]=0,5 % en masse).

Les rendements de CO_2 , H_2 et CH_4 augmentent globalement avec l'augmentation du temps de réaction, voire rapidement pendant les premières 30 minutes. Le rendement à la production de H_2 diminue après 60 min, pendant que les rendements de CO_2 et CH_4 augmentent. Ceci correspond à la compétition entre la réaction du « water gas shift » et la réaction de méthanation. Les profils des rendements à la production de CO_2 et H_2 sont quasi identiques jusqu'à 60 min, indiquant que la gazéification de la matière organique donne lieu à autant de moles de H_2 et de CO_2 . Dans le cas du glycérol pur, la fraction de CO_2 était supérieure à celle d' H_2 . Comme la proportion d'oxygène dans le glycérol brut est plus faible que dans le glycérol pur, il semblerait que l'oxydation des atomes de carbone soit un facteur limitant du processus global. Le rendement à la production de C_2H_6 augmente jusqu'à 30 min, se stabilise entre 30 min et 60 min, puis diminue. Le C_2H_4 est toujours un gaz minoritaire et il disparaît au bout de 120 min. Ces variations de la composition de l'éthylène peuvent être expliquées en partie par la non homogénéité de la température dans les mini-autoclaves pour des temps courts (partie 3.2.2), mais sont associées avec la diminution de la part d' H_2 au delà de 60 min et l'augmentation du CH_4 .

En conclusion, la cinétique de réaction influence fortement la production d'hydrogène et la gazéification du carbone pendant la première période de la gazéification (environ 60 minutes dans nos conditions expérimentales), après c'est le reformage des gaz qui détermine la distribution des gaz produits.

Comparaison du glycérol pur du glycérol brut

La Figure 5-18 compare l'effet du temps de réaction sur la gazéification des solutions de glycérol brut et pur. L'augmentation du temps de réaction augmente le rendement total dans les deux cas mais un tassement relatif est visible pour les temps de réaction longs. La quantité de gaz produite avec la solution de glycérol pur augmente rapidement pendant les 20 premières minutes, indiquant que la plupart de la phase gazeuse est produite au début de la réaction. La même remarque peut être formulée avec la solution de glycérol brut, mais le seuil se trouve à 30 min. Le rendement total de gaz a tendance à se stabiliser après 40 min lors de la gazéification de la solution de glycérol brut, tandis qu'il continue d'augmenter légèrement pour le glycérol pur. Avant 20 ou 30 min, la décomposition et la gazéification des molécules organiques sont les phénomènes prédominants. En effet, la disparition rapide du COT (Figure

5-16) indique que les molécules organiques présentes initialement en solution sont quantitativement converties. Au-delà de ce temps, comme la quantité de gaz augmente et que la diminution du COT est faible, cela indique que le reformage des gaz ou une attaque des phases solides/ huileuses néoformées sont les phénomènes prédominants.

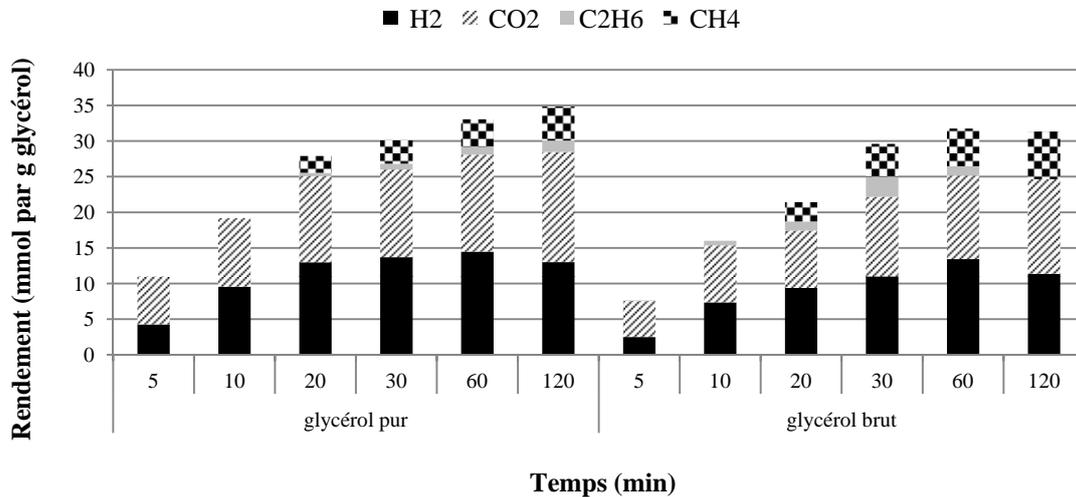


Figure 5-18 : Comparaison de l'influence du temps de réaction sur le rendement du gaz i des solutions de glycérol pur (5% en masse) et de glycérol brut (3,5% en masse). (525°C, 25 MPa, 60 min. $[K_2CO_3]_{\text{glycérol brut}}=0,5\%$ en masse, $[K_2CO_3]_{\text{glycérol pur}}=1,5\%$ en masse).

La composition des gaz et la dynamique du rendement des gaz des deux matières premières sont comparées. L'hydrogène est l'un des produits principaux au début de la réaction dans les deux cas. Le rendement d'hydrogène varie faiblement après 20 min de temps de réaction. La brusque augmentation du rendement total observé avec une solution de glycérol brut à 30 min est essentiellement due à la production de méthane et d'éthane. La solution de glycérol brut favorise la production des hydrocarbures légers par rapport à la solution de glycérol pur. L'augmentation des hydrocarbures légers et la stabilisation du rendement d'hydrogène, lorsque le temps de réaction augmente, sont conformes à l'évolution du système vers l'état d'équilibre thermodynamique [7]. Puisque la cinétique améliore la production d'hydrogène au début de la réaction, un temps court améliore la part d'hydrogène dans le flux gazeux [7]. La diminution de la quantité d'hydrogène entre 60 et 120 min pourrait être expliquée par la consommation d'hydrogène par la réaction de méthanation. Dans les deux cas, un haut rendement d'hydrogène à 525°C et 25 MPa était prévisible car la température augmente la cinétique selon la loi d'Arrhenius et l'atteinte de l'équilibre thermodynamique améliore la production d'hydrogène à des températures très élevées

[8]. D'autre part, la pression augmente la fragilité de la liaison du glycérol et améliore sa réactivité [11].

En résumé, la dynamique de gazéification du glycérol brut se distingue de celle du glycérol pur. Jusqu'à 20 min, la gazéification des substances organiques en phase liquide semble être prédominante ; après 20 min, la gazéification des espèces organiques se ralentit et les réactions mises en jeu concernent probablement les phases néoformées (huileuses, solides et/ou gazeuses). Comme montré précédemment, la quantité de matière à traiter influence l'efficacité du procédé.

5.2.4 Influence de la concentration

L'influence de la concentration de glycérol brut est étudiée dans une gamme comprise entre 3,5% et 13,6% en masse à 25 MPa et 525°C. Le rapport massique [glycérol]/[K₂CO₃] est maintenu constant à 4,6. Le temps de réaction est fixé à 60 min. Comme décrit dans les chapitres précédents, l'augmentation de la concentration de matière organique, au delà d'un seuil, n'a pas une influence positive sur la gazéification en eau supercritique. La Figure 5-19 montre l'influence de la concentration de glycérol brut sur la distribution du carbone entre les phases liquides et gazeuse ainsi que le rendement massique à la production de gaz (g de gaz par g de glycérol brut introduit).

Bilan sur le carbone

La Figure 5-19 (a) et (b) présente respectivement la distribution du carbone et le rapport massique entre le gaz produit et le glycérol brut initial en fonction de la concentration de glycérol brut.

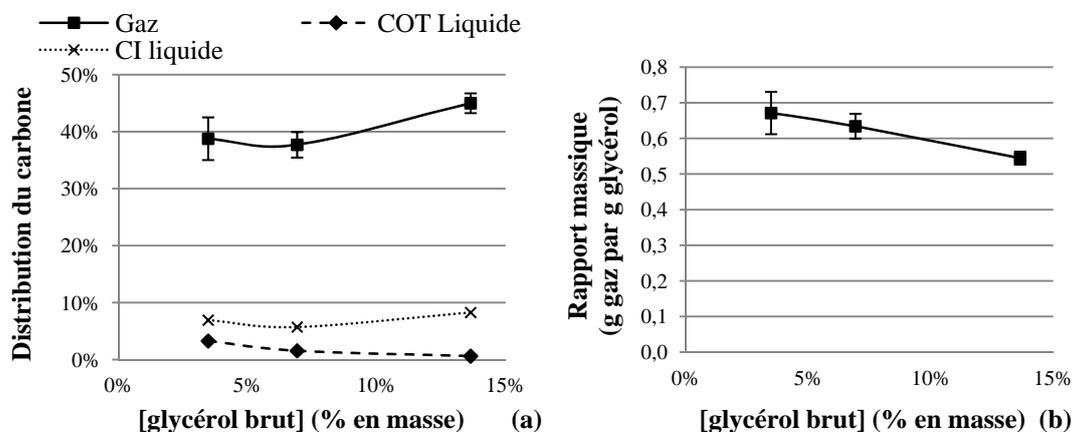


Figure 5-19 : Influence de la concentration de glycérol brut sur la distribution du carbone (a) et sur le rapport massique entre la masse de gaz et la masse de glycérol brut (b) (525°C, 25 MPa, 60 min, [glycérol]=3,5-13,6% en masse, [glycérol]/[K₂CO₃]=4,6 en masse)

La Figure 5-19 (a) montre que la fraction de carbone convertie en gaz (X_C) reste à peu près constante pour les concentrations de 3,5 et 7% en masse, mais augmente avec la concentration du glycérol brut au-delà de 7%. Parallèlement, la quantité de carbone inorganique augmente et la part de carbone organique diminue. De manière surprenante, la part de carbone identifiée en CI est supérieure au taux de carbone organique (COT), probablement dû à une fixation favorisée du CO_2 dans la solution alcaline, en raison de l'augmentation de la pression partielle du CO_2 . Le dosage du carbone en phase gaz et liquide recouvre 50-55% de la masse initiale de carbone introduite. L'écart est justifiable d'une part par l'hétérogénéité de la solution initiale et d'autre part par la non récupération des phases solide et huileuse. La tendance observée Figure 5-19 (a) indique que l'augmentation de la concentration de glycérol brut améliore la gazéification. Ceci est à confronter au rapport massique entre le gaz produit et le glycérol brut présenté Figure 5-19 (b), qui diminue linéairement de 0,67 à 0,54 lorsque la concentration de glycérol brut augmente de 3,5 à 14% en masse. En conclusion, le pouvoir de gazéification diminue avec l'augmentation de la concentration mais sans une relation de proportionnalité entre les deux. En effet, la quantité de gaz produite avec une solution à 14% en masse est d'environ 3 fois plus importante que celle obtenue à partir d'une solution à 3,5% en masse alors qu'elle devrait être 4 fois plus importante si une proportionnalité était applicable.

Composition du gaz

La Figure 5-20 présente le rendement à la production de chaque gaz dosé en fonction de la concentration de glycérol brut.

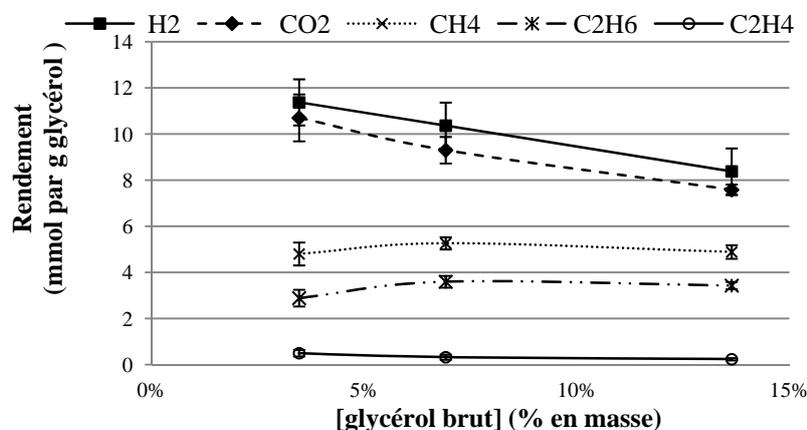


Figure 5-20 : Influence de la concentration de glycérol brut sur le rendement du gaz i (Y_i) (525°C, 25 MPa, 60 min, [glycérol brut]=3,5-13,6% en masse, [glycérol brut]/[K_2CO_3]=4,6 en masse).

La Figure 5-20 montre qu'une concentration élevée de glycérol réduit significativement le rendement de CO_2 et H_2 . Leurs comportements sont très proches, ainsi que les volumes produits. L'influence de la concentration sur les rendements de CH_4 et de C_2H_6 est moindre mais elle donne une tendance à l'augmentation pour des concentrations inférieures à 7%. Le rendement molaire de gaz tels que le méthane ou l'éthane étant à peu près constant lorsque la concentration augmente au-delà de 7%, cela signifie que les réactions produisant ces gaz ne sont pas directement affectées par la concentration initiale de glycérol. Le rendement pratiquement constant de la production d'éthylène est très faible car les réactions mises en jeu favorisent la production d'alcane par rapport à des alcènes.

Comparaison du glycérol pur du glycérol brut

La Figure 5-21 compare l'influence de la concentration de glycérol sur le rendement du gaz produit des solutions de glycérol pur et de glycérol brut.

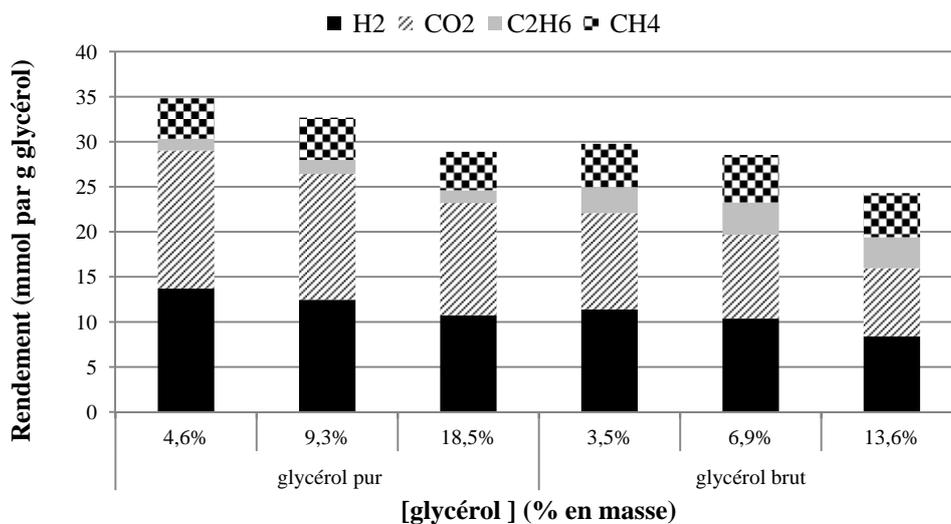


Figure 5-21 : Comparaison de l'influence de la concentration de glycérol sur le rendement du gaz i des solutions de glycérol pur (5-19% en masse) et de glycérol brut (3,5-13,6% en masse). (525°C, 25 MPa, 60 min. $[\text{K}_2\text{CO}_3]_{\text{glycérol brut}} = 0,5\%$ en masse, $[\text{K}_2\text{CO}_3]_{\text{glycérol pur}} = 1,5\%$ en masse).

Pour les deux types de solutions, l'augmentation de la concentration en matière organique diminue le rendement en gaz, comme montré à la Figure 5-21. Si les rendements demeuraient stables, cela indiquerait que la quantité de gaz produite serait proportionnelle à la quantité de matière introduite. Dans les deux cas, le rendement total diminue, mais la quantité totale de gaz produite augmente avec la concentration. Les rendements globaux à la production de gaz sont plus favorables pour les solutions

de glycérol pur, y compris le rendement à la production d'hydrogène. Le rendement à la production de méthane est à peu près équivalent pour les 6 expériences présentées (environ 5 mmol de CH₄ par gramme de glycérol). Ce résultat est surprenant puisqu'il indique que la formule moléculaire moyenne et la concentration en glycérol n'influencent pas macroscopiquement ce rendement. Le rendement à la production d'éthane est significativement supérieur dans le cas de glycérol brut. Mais il n'est pas possible de déterminer si la molécule provient du glycérol lui-même, de la recombinaison d'intermédiaires réactionnels ou des autres espèces organiques contenues dans le glycérol brut. Ainsi, les molécules formées par hydrolyse (acides carboxyliques de masse moléculaire élevée) pourraient suivre un chemin réactionnel favorisant (partiellement) la conversion en hydrocarbures de petites tailles.

Le rendement à la production du CO₂ est plus faible en présence de glycérol brut, ceci avait été relié au pH basique de la solution qui augmenterait le transfert du CO₂ et sa fixation sous forme de carbonates. La Figure 5-21 met en évidence que la production d'hydrogène est favorisée par le glycérol pur, alors que la génération des hydrocarbures légers est favorisée par le glycérol brut.

L'augmentation de la concentration de glycérol défavorise la génération d'hydrogène, mais augmente la production des hydrocarbures légers, conduisant alors à des gaz de pouvoirs calorifiques différents.

5.2.5 Conclusions

Les objectifs de cette partie étaient d'étudier de la gazéification (batch) de solutions de glycérol brut en eau supercritique et de comparer ces résultats avec ceux de glycérol pur afin d'examiner la transition entre la biomasse modèle et la biomasse réelle. Le glycérol brut est issu d'un pilote de production de biodiesel. Sa formule moléculaire C_{4,3}H_{9,7}O_{1,8}Na_{0,1}Si_{0,08} proposé par analyse élémentaire fait apparaître dans sa composition un rapport atomique O/C de 0,42, inférieur de moitié à celui du glycérol pur. Il peut être dû à une réaction de transesterification incomplète. Son alcalinité est due à son contenu en Na⁺.

Les expériences de gazéification du glycérol brut ont été menées dans des mini-autoclaves de 5 mL à des températures comprises entre 450 et 600°C et 25 MPa, comme celles du glycérol pur, facilitant ainsi la comparaison des deux comportements.

Les résultats expérimentaux indiquent que :

- Les gaz principaux produits lors de la gazéification de solutions de glycérol brut et pur sont H_2 , CO_2 , CH_4 et C_2H_6 . Les rendements globaux de gazéification se situent autour de 30 mmol par g de glycérol brut. La teneur en hydrogène est relativement élevée (≥ 50 % en mol). Les deux matières premières ont un comportement à la SCWG similaire globalement. Cependant, la gazéification de la solution de glycérol brut favorise la production d'hydrocarbures, tandis que celle de glycérol pur produit plus d'hydrogène ;
- L'influence de la température sur la gazéification du glycérol brut est importante, l'effet du catalyseur ajouté (K_2CO_3) est faible et la gazéification de glycérol brut est très peu influencée par la concentration de K_2CO_3 . Ce comportement est dû à la présence de NaOH (catalyseur alcalin) dans le glycérol brut issu du procédé de transestérification. Le contenu salin du glycérol brut n'a empêché/limité le déroulement des expérimentations en batch ;
- La gazéification du glycérol (pur ou brut) semble mettre en jeu des réactions différentes en fonction du temps de réaction. Jusqu'à 20 min, la gazéification des substances organiques contenus dans le glycérol pur est le processus dominant, relié à la disparition du COT liquide. Après, la gazéification se ralentit et le reformage du gaz est prédominant. Le comportement de la solution de glycérol brut est similaire à la solution de glycérol pur, avec un prolongement de cette première étape jusqu'à 30 min ;
- Le rendement à la production d'hydrogène diminue avec l'augmentation de la concentration de glycérol, tandis que le rendement à la production des hydrocarbures légers reste stable ;
- La variation de la pression, dans les limites testées, n'a pas d'influence quantifiable sur la composition de gaz, cependant son augmentation réduit légèrement le rendement total de gazéification.

5.3 Evaluation énergétique des gaz produits

Dans cette partie, une évaluation du pouvoir énergétique de chaque gaz obtenu a été effectuée (Eq 2-15). Cependant, l'évaluation de l'efficacité énergétique du procédé tel que définie (Eq 2-16) ne sera pas discutée car le pouvoir calorifique inférieur du

glycérol brut n'est pas disponible. Les calculs ont été réalisés pour l'ensemble des expériences présentées précédemment, mais nous ne montrerons dans cette partie que quelques résultats.

La température étant le paramètre conduisant à des rendements de gazéification très différents, ce sera le seul paramètre présenté. Une comparaison des rendements de production des gaz principaux issus des différentes matières premières est réalisée également afin d'analyser et de justifier la gazéification en eau supercritique des différentes biomasses. Dans un objectif d'extrapolation des résultats, le choix de comparaison s'est porté sur quatre cas : les solutions de glucose, de glycérol brut et de glycérol pur en présence de catalyseur, ainsi qu'une solution de glycérol brut sans catalyseur.

La Figure 5-22 (a) montre le PCI total du gaz en fonction de la température de gazéification pour différentes solutions. Les solutions considérées sont constituées de glycérol brut, glycérol pur ou de glucose (5% en masse chacun) en présence de catalyseur K_2CO_3 . La solution de glycérol brut (déjà chargée naturellement en minéraux) est aussi comparée. La valeur du PCI des gaz produits augmente avec la température, mais les profils sont différents. Les profils observés pour les solutions de glycérols sont très proches et relativement linéaires. Les valeurs de PCI les plus élevées sont obtenues pour les gaz issus des solutions de glycérol brut. La valeur du PCI du gaz provenant de la solution de glycérol pur augmente linéairement jusqu'à $550^\circ C$, puis elle se stabilise. Ceci est dû à un maximum de production d'hydrogène à $525^\circ C$. La solution de glucose présente quant à elle une augmentation continue de la valeur du PCI du gaz entre 550 et $600^\circ C$. Ce comportement s'explique par la favorisation de la production d'hydrogène à cette température. La Figure 5-22 (a) montre que la température est un facteur important pour le pouvoir calorifique des gaz produits dans tous les cas. A une faible température ($450^\circ C$), les solutions de glucose, de glycérol pur, et de glycérol brut produisent des gaz de mêmes pouvoirs calorifiques, par contre à plus hautes températures, le glycérol (brut et pur) forme un gaz de meilleur PCI que le glucose. Ces différences sont induites par la quantité de gaz produite mais aussi la composition de ce gaz. En effet, les résultats précédents indiquaient que les solutions de glycérol brut produisaient une quantité de gaz inférieure comparée à la solution de glycérol pur mais ce gaz était plus riche en hydrocarbures. Le PCI des hydrocarbures étant plus élevé par rapport à l'hydrogène,

ceci conduit à un PCI plus élevé du gaz produit par la solution de glycérol brut. En effet, les rendements à la production des gaz calorifiques principaux peuvent être comparés pour les quatre solutions. Les rendements à la production d'hydrogène, de méthane et d'éthane sont respectivement comparés à la Figure 5-22 (b), à la Figure 5-22 (c) et à la Figure 5-22 (d). Parmi les quatre solutions comparées, le rendement de gaz le plus faible est obtenu avec une solution de glucose, ce qui explique que le pouvoir calorifique inférieur du gaz soit le plus faible. Parmi les solutions de glycérol, la répartition des gaz combustibles est différente, la solution de glycérol pur favorise plus la production d'hydrogène, alors que celle de glycérol brut produit plus d'hydrocarbures légers.

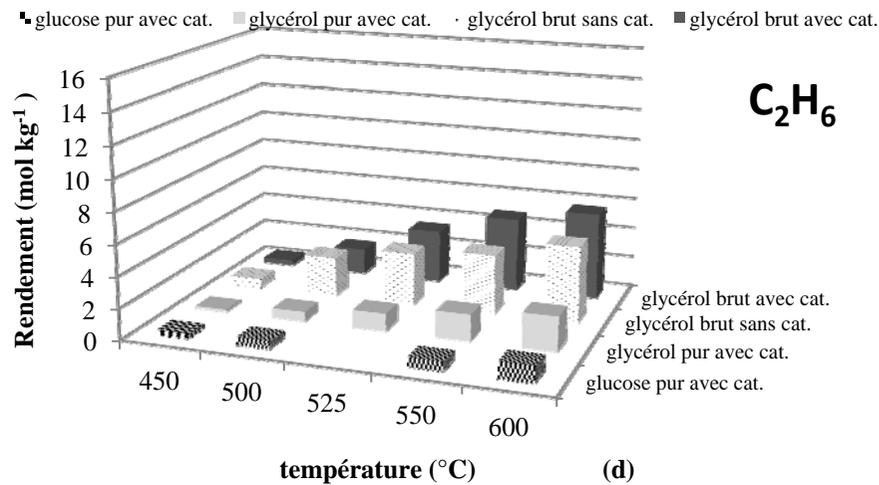
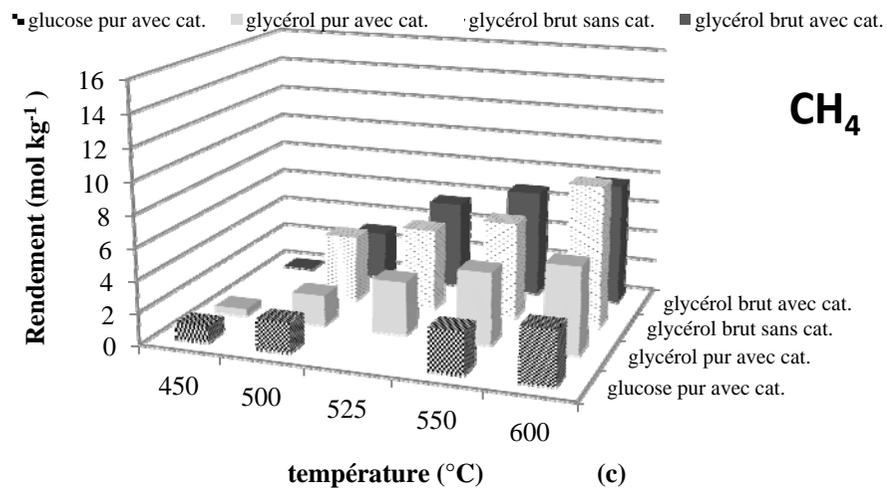
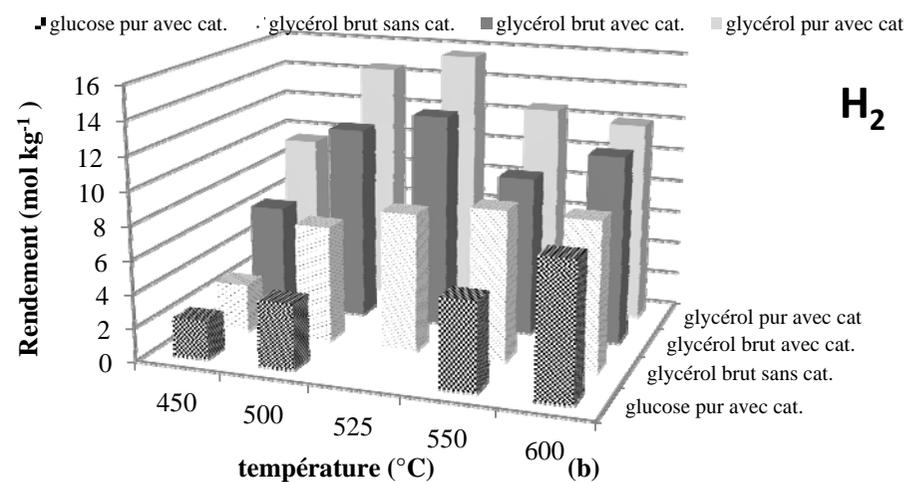
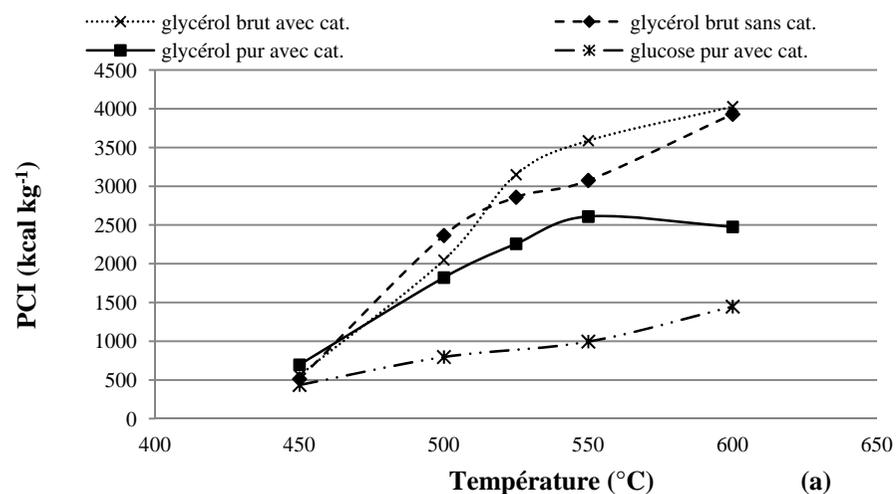


Figure 5-22 : Influence de la température sur le PCI des gaz (a), le rendement d'hydrogène (b), le rendement de méthane (c) et le rendement d'éthane (d) issus des différentes biomasses (glycérol pur, glycérol brut, glucose pur : 5% en masse ; K₂CO₃ : 1,5% en masse (glycérol pur), 0,5% en masse (glycérol brut), 0,5% en masse (glucose brut) ; 25 MPa ; 60 min).

Puisque les pouvoirs calorifiques du méthane ($191,1 \text{ kcal mol}^{-1}$) et de l'éthane ($340,5 \text{ kcal mol}^{-1}$) sont bien plus élevés que celui de l'hydrogène ($57,1 \text{ kcal mol}^{-1}$), alors le gaz issu de la solution de glycérol brut a un meilleur pouvoir calorifique que celui issu de la solution de glycérol pur. Les solutions de glycérol brut avec et sans catalyseur ont globalement les mêmes capacités de production d'hydrocarbures légers, cependant celle avec catalyseur produit un peu plus d'hydrogène. La solution de glycérol brut avec catalyseur forme un gaz de pouvoir calorifique supérieur à la solution sans catalyseur.

En résumé, la gazéification en eau supercritique d'une solution de glycérol produit un gaz de pouvoir calorifique plus élevé qu'avec une solution de glucose. La gazéification de la solution de glycérol pur conduit à un gaz riche en hydrogène et présentant peu d'hydrocarbures. Les PCI de ces gaz étant différents, il en découle que la solution de glycérol brut permet d'obtenir un gaz de PCI plus important que la solution de glycérol pur grâce à la production préférentielle d'hydrocarbures légers.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, la gazéification en eau supercritique d'un mélange modèle de glycérol et de glucose purs et d'une solution de glycérol brut issu d'un procédé de fabrication de biodiesel a été étudiée.

Les principales conclusions sont les suivantes :

Pour la SCWG d'un mélange modèle de glycérol et de glucose purs :

- Une solution de mélange produit quasiment autant de gaz que la somme théorique des quantités de gaz obtenues avec les solutions contenant chacune des substances ;
- La gazéification est quasiment proportionnelle à la composition de la solution de mélange de glucose et de glycérol et une solution riche en glycérol produit plus de gaz valorisable (hydrogène, méthane...);
- Une température plus élevée (600°C) améliore la gazéification de la solution de mélange de glucose et de glycérol par rapport à des températures relativement faibles ($450\text{-}500^{\circ}\text{C}$) ;
- Le catalyseur (K_2CO_3) améliore la gazéification à 450 et 500°C , mais son influence globale sur le volume du gaz est moins importante à 600°C ;

- La génération de H_2 est favorisée par l'action du catalyseur K_2CO_3 .

Pour la SCWG du glycérol brut :

- Les gaz principaux produits lors de la gazéification de solutions de glycérol brut et pur sont H_2 , CO_2 , CH_4 et C_2H_6 . Les rendements globaux de gazéification se situent autour de 30 mmol gaz par g de glycérol brut aux conditions supercritiques. La teneur en hydrogène est relativement élevée (≥ 50 % en mol). La solution de glycérol brut se comporte globalement de la même manière que la solution de glycérol pur. Cependant, la gazéification de la solution de glycérol brut favorise la production d'hydrocarbures, tandis que celle de glycérol pur produit plus d'hydrogène ;
- L'influence de la température sur la gazéification du glycérol brut est importante et l'effet du catalyseur ajouté (K_2CO_3) est faible. Ce comportement est dû à la présence de NaOH (catalyseur alcalin) dans le glycérol brut. Le contenu salin du glycérol brut n'a pas empêché/limité le déroulement des expérimentations en batch ;
- La gazéification du glycérol semble mettre en jeu des réactions différentes en fonction du temps de réaction : jusqu'à 20 min (glycérol brut) ou 30 min (glycérol pur), la gazéification des substances organiques issues du glycérol brut correspond aux réactions principales, après, la gazéification se ralentit et le reformage du gaz est prédominant ;
- Le rendement à la production d'hydrogène diminue avec l'augmentation de la concentration de glycérol, tandis que le rendement à la production des hydrocarbures légers reste stable ;
- La pression influence peu sur la composition du gaz, cependant l'augmentation de la pression réduit légèrement le rendement total de gazéification (dans les limites expérimentales étudiées).

En termes d'évaluation énergétique des gaz produits

La gazéification en eau supercritique d'une solution de glycérol produit un gaz de pouvoir calorifique plus élevé qu'avec une solution de glucose. La gazéification de la solution de glycérol pur conduit à un gaz riche en hydrogène et présentant peu d'hydrocarbures. La solution de glycérol brut permet d'obtenir un gaz de PCI plus

important que la solution de glycérol pur grâce à la production préférentielle d'hydrocarbures légers.

5.5 Références

- [1] E. Weiss-Hortala, A. Kruse, C. Ceccarelli, et R. Barna, « Influence of phenol on glucose degradation during supercritical water gasification », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 53, n°. Issues 1-3, p. 42-47, 2010.
- [2] T. Yoshida et Y. Matsumura, « Gasification of Cellulose, Xylan, and Lignin Mixtures in Supercritical Water », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40, n°. 23, p. 5469-5474, 2001.
- [3] X. H. Hao, L. J. Guo, X. Mao, X. M. Zhang, et X. J. Chen, « Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, n°. 1, p. 55-64, 2003.
- [4] Y. Matsumura et al., « Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects », *Biomass and Bioenergy*, vol. 29, n°. 4, p. 269-292, 2005.
- [5] M. J. Antal, X. Allen, J. Lichwa, D. Schulman, et X. Xu, « Hydrogen production from High-moisture content biomass in supercritical water. » Proceedings for U.S. DOE Hydrogen Program Review, 1999.
- [6] A. Sinag, A. Kruse, et J. Rathert, « Influence of the Heating Rate and the Type of Catalyst on the Formation of Key Intermediates and on the Generation of Gases During Hydrolysis of Glucose in Supercritical Water in a Batch Reactor », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, n°. 2, p. 502-508, 2004.
- [7] A. J. Byrd, K. K. Pant, et R. B. Gupta, « Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst », *Fuel*, vol. 87, n°. 13-14, p. 2956-2960, 2008.
- [8] F. A. P. Voll et al., « Thermodynamic analysis of supercritical water gasification of methanol, ethanol, glycerol, glucose and cellulose », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n°. 24, p. 9737-9744, 2009.
- [9] A. Kruse et E. Dinjus, « Hot compressed water as reaction medium and reactant: Properties and synthesis reactions », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 39, n°. 3, p. 362-380, 2007.
- [10] S. Sinha, A. K. Agarwal, et S. Garg, « Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization », *Energy Conversion and Management*, vol. 49, n°. 5, p. 1248-1257, 2008.
- [11] L. J. Root et B. J. Berne, « Effect of pressure on hydrogen bonding in glycerol: A molecular dynamics investigation », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 107, p. 4350, 1997.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif général de la thèse a été d'étudier la conversion de biomasses en milieu d'eau supercritique pour favoriser la production d'hydrogène. Le travail réalisé ouvre une nouvelle thématique de recherche au centre RAPSODEE, celle des procédés de réactions en phase supercritique utilisant la biomasse (très) humide et les résidus à fort contenu organique pour la production de vecteurs énergétiques et/ou de molécules plateforme pour la synthèse organique. Ce nouveau procédé s'inscrit dans les objectifs majeurs du développement durable par sa contribution à la réduction de la pression environnementale et sociale des résidus, la valorisation complexe de matières renouvelables, permettant le fonctionnement économique en cycle fermé. Il complète avantageusement l'ensemble des procédés éco-efficaces de valorisation de la biomasse actuellement à l'étude au centre RAPSODEE.

La réalisation de l'étude a nécessité l'acquisition d'équipements de laboratoire dédiés, l'élaboration de méthodologies adaptées aux conditions de pression (25-28 MPa) et température (350-600°C) employées et à l'analyse des processus mis en jeu. Leur validation a été faite par confrontation avec les résultats des recherches similaires au niveau international. Cette évolution a été rendue possible grâce aussi à la collaboration avec d'autres équipes de recherche actives dans le domaine des procédés en eau supercritique : ICMCB CNRS Bordeaux, LaTEP Université de Pau, KIT Karlsruhe Allemagne.

Le travail de recherche a porté sur la gazéification de solutions de biomasses modèles (glucose et glycérol purs ainsi que leur mélange) et réelles, telles que le glycérol brut issu d'un procédé de fabrication de biodiesel. Le procédé a été mis en oeuvre dans des réacteurs batch de 5 mL et de 500 mL ainsi que dans un réacteur à alimentation continue de 100 mL, à l'ICMCB Bordeaux. L'analyse du changement d'échelle et respectivement du type de réacteur a été menée à l'aide d'études destinées à quantifier le rôle des différents paramètres opératoires sur l'efficacité des processus physico-chimiques engendrés et plus particulièrement sur les résultats de gazéification, caractérisés par des bilans de masse et des indicateurs de performance.

Nous détaillons par la suite les principales contributions de nos études.

Gazéification de solutions de glucose

La gazéification en eau supercritique de solutions de glucose en présence ou non de catalyseur alcalin a été menée dans des réacteurs discontinus. Le travail a été avantageusement complété par une étude de la concentration du glucose au cours de la phase de montée en température dans le réacteur discontinu et par l'analyse sommaire du solide formé au cours du procédé.

Les résultats obtenus sont cohérents avec la littérature. L'étude paramétrique a permis de mettre en évidence que la production de gaz et particulièrement d'hydrogène est influencée essentiellement par la température, le temps de réaction, la présence de catalyseur alcalin et la concentration initiale de glucose. La présence de catalyseur a permis d'augmenter significativement le rendement à la production d'hydrogène, jusqu'à 2 mol de H₂ par mol de glucose, à 600°C, 25 MPa et pour un temps de réaction de 60 min. Ce rendement maximal a été optimisé pour une solution de 5% en masse de glucose et de 1% en masse de catalyseur K₂CO₃. Cependant, la réaction totale de gazéification devrait conduire à 12 mol de H₂ par mol de glucose. Le mélange gazeux obtenu à l'issue du procédé est assez énergétique de par son contenu en hydrocarbures légers. Son pouvoir calorifique inférieur atteint environ 350 kcal par mol de glucose tandis que le gaz issu de la conversion totale conduirait à un PCI de 685 kcal par mol de glucose. Du point de vue énergétique, le gaz issu du procédé est seulement deux fois moins énergétique que le gaz le plus riche en hydrogène pouvant être obtenu.

Le réacteur batch nécessite une étape de montée en température au cours de laquelle des réactions de transformation du glucose peuvent être initiées. La quantification du glucose au cours de cette phase a mis en évidence sa disparition rapide et totale avant 250°C, à la vitesse moyenne de 10°C min⁻¹. Alors, lorsque le milieu atteint l'état supercritique, la solution ne contient plus de glucose. De ce fait, toute étude cinétique menée aux conditions supercritiques devrait s'exprimer au travers des réactions de gazéification des intermédiaires réactionnels et non se baser sur la réactivité du glucose. La gazéification du glucose a conduit à l'obtention de trois phases : gaz, liquide et solide. Le solide était difficilement quantifiable expérimentalement, cependant il a été sommairement analysé par analyse thermogravimétrique (ATG),

diffraction de rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEBE). Les solides analysés présentent des surfaces lisses et granulaires et des particules de carbone plus ou moins sphériques de diamètre de l'ordre du micromètre ont été observées. Le solide refroidi sous conditions ménagées n'a pas démontré de structure cristalline. Les solides issus de la gazéification en présence de catalyseur contiennent du KHCO_3 et des molécules organiques dont la dégradation thermique intervient majoritairement avant 450°C (température de gazéification). Les molécules organiques constituant le solide apparaissent de moins en moins thermosensibles lorsque le temps de réaction augmente.

Gazéification de solutions de glycérol

Les expériences de conversion du glycérol ont été menées dans le réacteur continu de 100 mL à l'ICMCB Bordeaux et dans les réacteurs batch du centre.

La dégradation du glycérol a été étudiée au cours de la phase de montée en température en réacteur batch. En présence ou non de catalyseur (K_2CO_3), les mêmes intermédiaires réactionnels ont été détectés mais en quantités différentes. En présence de catalyseur, les concentrations des intermédiaires réactionnels sont plus importantes sauf concernant l'acroléine, molécule plateforme pour des procédés de synthèse organique. L'analyse de 10 intermédiaires clés du processus de dégradation du glycérol a permis de développer quelques hypothèses concernant le mécanisme réactionnel. Le catalyseur permet de réduire la température de la réaction et favorise la réaction radicalaire, ce qui améliore le rendement à la gazéification. Lorsque la température de réaction est atteinte (450°C), la quantité de glycérol est faible mais non nulle et celle-ci est plus importante en l'absence de catalyseur.

Le temps de réaction, la concentration de glycérol, de catalyseur et la température se sont révélés être les paramètres les plus influents sur la gazéification du glycérol en réacteur discontinu. Les conditions les plus favorables à la production d'hydrogène en réacteur batch agité ont été 525°C , 25 MPa, 60 min avec des concentrations de 5% en masse de glycérol et 1% en masse de catalyseur (K_2CO_3). Elles conduisent à la production d'environ 1,5 mol de H_2 par mol de glycérol alors que la réaction totale pourrait produire 7 mol de H_2 par mol de glycérol. Ce rapport indique que la production d'hydrogène est plus efficace avec une solution de glycérol qu'avec une solution de glucose. Le pouvoir calorifique inférieur du gaz produit aux conditions

optimales citées précédemment atteint 200 kcal par mol de glycérol, ce qui est deux fois inférieur à la valeur qui serait obtenue après la gazéification complète du glycérol en hydrogène et en dioxyde de carbone. En augmentant la température jusqu'à 550°C (toutes autres conditions inchangées par ailleurs), le gaz produit s'enrichit en hydrocarbures (CH_4 , C_2H_6 ...) et le PCI de celui-ci atteint 250 kcal/mol de glycérol.

Le catalyseur alcalin a une influence importante sur la gazéification du glycérol en eau supercritique, que le procédé soit continu ou discontinu. Il permet d'abaisser la température de la réaction, d'améliorer l'efficacité de la gazéification, d'augmenter la production d'hydrogène et de réduire la production de CO. K_2CO_3 favorise la production d'hydrogène en procédé continu comparé au procédé discontinu. En procédé discontinu, les deux catalyseurs testés, NaOH et K_2CO_3 , ont les mêmes capacités de conversion du glycérol en H_2 , mais K_2CO_3 favorise aussi la formation de méthane. Un temps de réaction plus long ne permet pas d'améliorer substantiellement la conversion de carbone en méthane, le glycérol n'étant pas par conséquent un candidat intéressant pour la production de méthane par cette voie.

Du point de vue procédé, K_2CO_3 est un catalyseur conduisant à une corrosion des équipements moindre que NaOH. Le procédé continu est plus adapté pour industrialiser la gazéification du glycérol pur en eau supercritique en prenant en compte la production globale spécifique de gaz (débit produit/volume de réacteur).

Gazéification de solutions contenant simultanément du glycérol et du glucose :

La présence concomitante des molécules de glycérol et de glucose en composition équimolaire a une influence très faible sur leur comportement individuel lors de la gazéification de la solution en conditions supercritiques dans un réacteur batch. La solution de mélange produit quasiment autant de gaz que la somme des quantités de gaz obtenues séparément avec les solutions contenant chacune des substances. Ceci indique que les intermédiaires réactionnels issus de la dégradation du glucose, quasiment disparu de la solution lorsque le mélange atteint les conditions supercritiques, ne modifient pas la capacité de gazéification du glycérol et inversement. La performance à la gazéification ainsi que la composition du gaz peuvent être prédits à partir des résultats obtenus lors de la gazéification des substances pures. Une température plus élevée (600°C) améliore la gazéification de la solution de mélange de glucose et de glycérol par rapport à des températures

relativement faibles (450-500°C). Le catalyseur (K_2CO_3) améliore la gazéification à 450 et 500°C, mais son influence globale sur le volume du gaz est moins importante à 600°C. Cependant, il favorise la génération d'hydrogène.

Gazéification de la solution de glycérol brut

La formule moléculaire du glycérol brut, $C_{4,3}H_{9,7}O_{1,8}Na_{0,1}Si_{0,08}$, déterminée expérimentalement, est différente de celle du glycérol pur ($C_3H_8O_3$). De plus, celui-ci étant issu du procédé de transestérification, des résidus et NaOH, entre autres, sont présents lui fournissant un pouvoir alcalin marqué. Les gaz principaux produits lors de la gazéification batch de solutions de glycérol brut et pur sont identiques. Les rendements globaux de gazéification se situent autour de 30 mmol par g de glycérol brut aux conditions supercritiques. La teneur en hydrogène est relativement élevée ($\geq 50\%$ en mol) et proche de la valeur théorique maximale (66%). Les conditions opératoires optimales en batch étaient 525°C, 25 MPa, 60 min, 1,5% en masse de bio-glycérol et 0,5% en masse de K_2CO_3 ajouté. La quantité maximale d'hydrogène obtenue a été 15 mmol par g de glycérol brut. Cependant, la production maximale d'hydrogène atteignable si la réaction était totale correspond à 82,5 mmol par g de glycérol brut. L'effet du catalyseur ajouté (K_2CO_3) est faible car le glycérol brut contient initialement du NaOH (catalyseur alcalin). La gazéification de la solution de glycérol brut favorise la production d'hydrocarbures, tandis que celle de glycérol pur produit plus d'hydrogène. Le pouvoir calorifique inférieur des gaz vaut, à 525°C, 3150 kcal kg⁻¹ et 2250 kcal kg⁻¹ respectivement pour le glycérol brut et pur.

La gazéification du glycérol fait apparaître une succession de réactions, concernant initialement le glycérol et ses intermédiaires identifiés, suivies dans une deuxième phase par le reformage des gaz produits précédemment. Il apparaît que, pour les mêmes conditions opératoires, le temps nécessaire à la première phase serait de 50% plus long pour le cas du glycérol brut comparé à celui pur. Malgré tout, les expériences portant sur le glycérol pur permettent de prévoir le comportement du glycérol brut.

Perspectives :

Nous finalisons actuellement, en collaboration avec l'ICMCB Bordeaux et le LaTEP de Pau, la modélisation de la conversion en eau supercritique du glycérol en réacteur continu (intégration du modèle thermodynamique et cinétique du réacteur).

Le travail nous a permis d'avancer vers une meilleure compréhension de la modification des propriétés physiques et chimiques de l'eau dans le voisinage du point critique et au delà. L'eau, solvant et réactant en même temps, pourrait par conséquent influencer et/ou contrôler les mécanismes réactionnels développés. Il apparaît clairement qu'une maîtrise plus fine des paramètres opératoires du système, en premier lieu de la température et de la pression, pourrait contribuer au contrôle plus fin des processus physico-chimiques dans le système réactionnel. La réalisation de ces performances se fera dans des systèmes expérimentaux plus fiables, conçus pour permettre l'atteinte et le maintien des paramètres opératoires souhaités avec la vitesse et la précision nécessaires.

Les réacteurs utilisés devraient permettre l'atteinte de performances opératoires parfois contradictoires, p.ex. la montée très rapide à l'état supercritique (alimentations séparées des fluides, oxydation partielle,...), homogénéisation, bon transfert de chaleur, temps de séjour suffisamment long pour peaufiner les réactions etc. Ceci pourrait devenir plus accessible par le design de nouveaux réacteurs.

La problématique de la corrosion et celle de la salinité naturelle des biomasses réelles handicapent encore sérieusement l'application à grande échelle de leur gazéification en eau supercritique. Deux types de solutions sont plus couramment envisagées pour traiter ce défi : prétraitement des solutions pour limiter/enlever leur salinité ou conception de réacteurs plus adaptés à l'évacuation des précipités formés (p.ex. par des saumures).

Une préoccupation scientifique et technique encore insuffisante nous semble concerner la phase de séparation en sortie des réacteurs. Le bon couplage des paramètres P et T permettrait la séparation étagée de flux différents à propriétés d'utilisation très intéressantes (p.ex. hydrogène de pureté maîtrisée à pression élevée) et, en même temps, le recyclage de certains sortants (eau, une fraction de matière organique liquide et/ou solide). Dans cette optique, une meilleure compréhension des

mécanismes de formation des résidus carbonés apparaît nécessaire, soit pour les éviter, soit pour les valoriser. C'est ainsi que le bilan global (énergétique, matière, environnemental etc.) du procédé sera amélioré.

Nos études montrent que le processus de conversion de la biomasse en eau supercritique a un potentiel de développement important. Il pourra assurer une valorisation plus complexe des entrants en produisant simultanément des gaz intéressants (hydrogène, hydrocarbures légers) et des molécules plateforme utiles, comme par exemple l'acroléine à partir du glycérol ou des dérivés de furane/furfural à partir de glucose. Des nombreux programmes de recherche sont encore nécessaires pour assurer un bon niveau de maturité à ces procédés et de les ouvrir vers leur application à grande échelle.

Annexes

Annexe 1

Equipes de recherche travaillant dans le domaine de la SCWG

Les premières publications identifiées sur la conversion de biomasse en eau supercritique datent de 1978 quand Antal présenta une méthode pour produire de l'hydrogène à partir de la transformation en milieu aqueux supercritique de la biomasse [1]. Boocock *et al.* [2] en 1980 et Yokoyama *et al.* [3] en 1984 ont étudié l'effet de différents catalyseurs en procédé hydrothermal. En 1985, Modell *et al.* [4] ont montré l'efficacité de l'eau supercritique sur la gazéification de déchets organiques. Certaines recherches récentes concernent l'étude de la cinétique de décomposition de la cellulose en eau supercritique et plus particulièrement l'effet des catalyseurs de nickel [5], [6], mais ceux-ci posaient des problèmes de développement de procédés continus. Yu *et al.* [7] ont alors étudié la synthèse de l'hydrogène sans catalyseur, mais le rendement en produit gazeux était faible et éloigné de la valeur prédite par l'équilibre thermochimique. Kruse *et al.* [8] ont montré que l'ajout de sel alcalin (K_2CO_3 ...) comme catalyseur permettait d'éviter les problèmes posés par le milieu réactionnel hétérogène (transfert de matière, bouchage de réacteur, désactivation du catalyseur...) et d'améliorer le rendement d'hydrogène lors de la gazéification de biomasse. Au niveau mondial, plusieurs laboratoires sont spécialisés dans le développement de procédés pour l'application de l'eau supercritique. Nous en présentons succinctement quelques-uns :

Pacific Northwest National Laboratory, US Energy Dpt, U.S.A.

Elliott *et al.* [5], [9], [10], [11], [12], [13], [14], ont conduit des expériences de gazéification de biomasse et de déchets organiques en milieu aqueux à haute pression. Le nickel et le ruthénium ont été utilisés comme catalyseurs dans un réacteur batch [6] ; après 1 à 2 h de réaction à 400°C et 20 MPa, le composé organique se transforme en gaz riche en méthane. Ils ont obtenu un taux de conversion supérieur à 85%. Ce

résultat a été aussi atteint dans un réacteur continu avec un temps de séjour de moins de 10 minutes.

Hawaii Natural Energy Institute, University of Hawaii, U.S.A.

Antal *et al.* [15], [16], [17], [18], [19] ont suivi la liquéfaction de glucose et des boues d'épuration en eau supercritique en utilisant un réacteur continu à haute température (700°C). Ils ont montré que la biomasse sèche pouvait être convertie en gaz riche en hydrogène en utilisant des catalyseurs à base de carbone. Un rendement d'hydrogène de 100 g kg⁻¹ biomasse sèche a été obtenu. Ils ont indiqué que la haute concentration de biomasse favorisait la formation de charbons et goudrons et que les parois du réacteur pouvaient jouer un rôle de catalyseur. En outre, le réacteur a cessé de fonctionner après quelques heures de réaction à cause de l'accumulation de charbon et de goudron.

National Institute for Resources and Environment, AIST, Japan

Minowa *et al.* [20], [21], [22] ont travaillé sur la liquéfaction de cellulose en eau sous critique dans un réacteur agité discontinu de 120 cm³ en acier 316L SS, sous les conditions suivantes : 200<T<350°C, 8 <P< 20 MPa , temps de réaction <1 h. Les catalyseurs métalliques (nickel réduit) et alcalins ont permis d'atteindre des taux de conversion de la biomasse d'environ 70%. La phase gazeuse était riche en méthane et en dioxyde de carbone et la présence de nickel diminuait significativement la formation de charbon et de goudron. La réaction d'hydrolyse a également joué un rôle dans la décomposition de la biomasse [22].

Department of Chemical System Engineering, University of Tokyo, Japan

Yoshida *et al.* [23] ont étudié le procédé, la technologie et le mécanisme fondamental de gazéification de biomasse. Ils ont gazéifié la cellulose, des hémicelluloses et la lignine à 400°C, 25 MPa, dans un microréacteur tubulaire (acier 316 SS) et un réacteur tubulaire continu (acier 316 SS). Ils ont montré que la lignine était difficilement gazéifiée et empêchait la gazéification des autres composés. Par exemple, sous les mêmes conditions opératoires, le taux de gazéification du carbone¹ pour la cellulose était de 0,88 alors que pour la lignine il valait 0,22. Cependant, pour

¹ Taux de gazéification de carbone = $\frac{\text{masse de carbone dans le produit gazeuse}}{\text{masse de carbone dans les matière premières}}$

un mélange cellulose, lignine (rapport=3 :1) le taux de gazéification du carbone était intermédiaire : 0,58, mais éloigné de la valeur théorique calculée (0,715). Osada *et al.* [24] ont amélioré la gazéification de lignine et de cellulose à 400°C en eau supercritique en utilisant le ruthénium. En 2001, Lin *et al.* [25] ont proposé un nouveau procédé appelé HyPr-RING, basé sur l'utilisation d'oxyde de calcium ou d'hydroxyde de calcium comme adsorbant du dioxyde de carbone, pour augmenter la fraction d'hydrogène dans la phase gazeuse. En 2002, Watanabe *et al.* [26] ont montré que le zirconium était efficace pour la gazéification de biomasse en eau supercritique. Le rendement de l'hydrogène avec le zirconium était presque deux fois supérieur au rendement sans catalyseur pour la gazéification de glucose et de cellulose.

Institut für Technische Chemie (ITC-CPV), Karlsruhe, Allemagne

Schmieder *et al.* [27] ont gazéifié quantitativement la biomasse humide et des déchets organiques en hydrogène et CO₂ en ajoutant KOH ou K₂CO₃ à 600°C et 25 MPa. Plus tard, Kruse *et al.* [8], [28], [29] ont traité des composés modèles et des biomasses réelles dans des réacteurs discontinus et continus pour synthétiser un gaz riche en hydrogène. Depuis 2003, la pilote VERENA (Figure 1-1) d'une capacité de 100 kg h⁻¹ [30] fonctionne pour des résidus de production vinicole et de paille contenant au maximum 20% de matière sèche. Le réacteur (alliage de nickel) résiste à une pression de 35 MPa et une température maximum de 700°C.

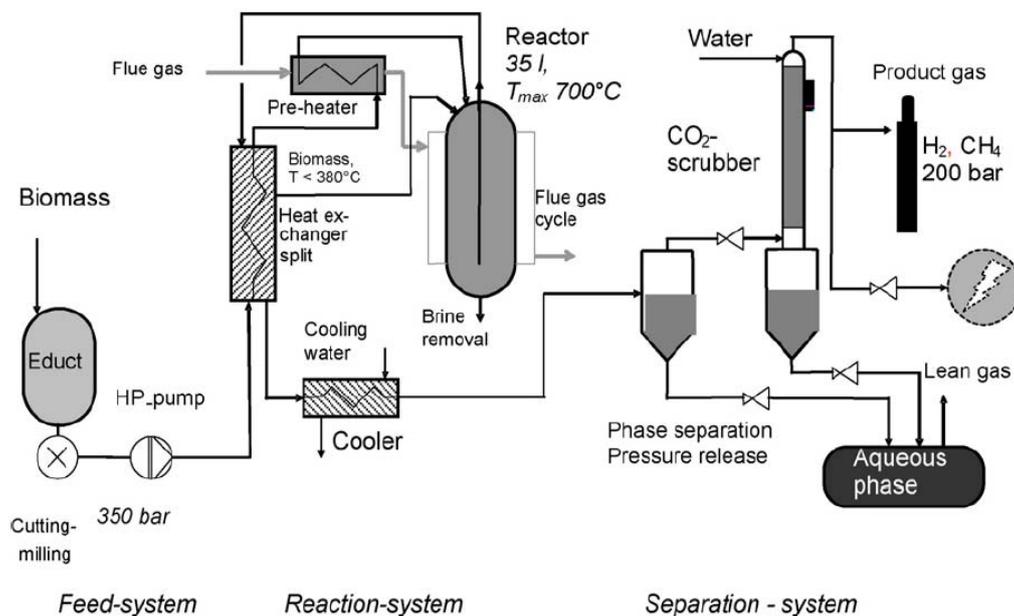


Figure 1-1 : Schéma de l'installation VERENA [31].

State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Chine

Depuis 1997, le groupe de SKLMF a effectué des séries de recherches sur la production d'hydrogène en eau supercritique à partir de la biomasse. Un brevet [32] a été déposé pour améliorer le pompage de la biomasse solide (formation d'une pâte homogène par ajout de carboxyméthylcellulose) vers un réacteur piston continu de SCWG. Les expériences utilisant des modèles de biomasse ont été conduites dans trois réacteurs (un mini-réacteur continu tubulaire, un à l'échelle du laboratoire et un réacteur batch), les analyses théoriques sur la modélisation thermodynamique et la cinétique ont été effectuées par Hao *et al.* [33], Yan *et al.* [34] et Lu *et al.* [35], [36].

Référence

- [1] M. J. Antal, « Synthesis gas production from organic wastes by pyrolysis/steamreforming », *Energy from Biomass and Wastes*, p. 495-524, 1978.
- [2] D. G. B. Boocock, D. Mackay, H. Franco, et P. Lee, « The production of synthetic organic liquids from wood using a modified nickel catalyst », *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 58, n° 4, p. 466-469, 1980.
- [3] S.-ya Yokoyama, O. Tomoko Ogi, K. Koguchi, et E. Nakamura, « Direct liquefaction of wood by catalyst and water », *Petroleum Science and Technology*, vol. 2, n° 2, p. 155-163, 1984.
- [4] M. Modell, R. P. Overend, T. A. Milne, et L. K. Mudge, « Gasification and liquefaction of forest products in supercritical water », in *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier Appl. Sci. Publ., 1985, p. 95-120.
- [5] D. C. Elliott, L. J. Sealock, et E. G. Baker, « Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 2. Development of catalysts for gasification », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 32, n° 8, p. 1542-1548, 1993.
- [6] L. J. Sealock et D. C. Elliott, « Method for the catalytic conversion of lignocellulosic materials ». 1991.
- [7] D. Yu, M. Aihara, et M. J. Antal, « Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water », *Energy & Fuels*, vol. 7, n° 5, p. 574-577, 1993.
- [8] A. Kruse, D. Meier, P. Rimbrecht, et M. Schacht, « Gasification of Pyrocatechol in Supercritical Water in the Presence of Potassium Hydroxide », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, n° 12, p. 4842-4848, 2000.
- [9] L. J. Sealock, D. C. Elliott, E. G. Baker, et R. S. Butner, « Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 1. Historical perspective and continuing developments », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 32, n° 8, p. 1535-1541, 1993.
- [10] D. C. Elliott, M. R. Phelps, L. J. Sealock, et E. G. Baker, « Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 4. Continuous-Flow Reactor Process Development Experiments for Organics Destruction », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 33, n° 3, p. 566-574, 1994.
- [11] L. J. Sealock, D. C. Elliott, E. G. Baker, A. G. Fassbender, et L. J. Silva, « Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 5. New Processing

Concepts », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 35, n° 11, p. 4111-4118, 1996.

[12] D. C. Elliott, G. G. Neuenschwander, M. R. Phelps, T. R. Hart, A. H. Zacher, et L. J. Silva, « Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 6. Demonstration of Catalytic Gasification for Chemical Manufacturing Wastewater Cleanup in Industrial Plants », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 38, n° 3, p. 879-883, 1999.

[13] D. C. Elliott et al., « Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 7. Process Development for Catalytic Gasification of Wet Biomass Feedstocks », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, n° 9, p. 1999-2004, 2004.

[14] D. C. Elliott, T. R. Hart, et G. G. Neuenschwander, « Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 8. Improved Catalysts for Hydrothermal Gasification », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, n° 11, p. 3776-3781, 2006.

[15] M. J. Antal, S. G. Allen, D. Schulman, X. Xu, et R. J. Divilio, « Biomass Gasification in Supercritical Water† », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, n° 11, p. 4040-4053, 2000.

[16] M. J. Antal, « Effects of reactor severity on the gas-phase pyrolysis of cellulose- and kraft lignin-derived volatile matter », *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 22, n° 2, p. 366-375, 1983.

[17] M. J. J. Antal et G. Varhegyi, « Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 34, n° 3, p. 703-717, 1995.

[18] J. M. Antal, S. Allen, J. Lichwa, D. Schulman, et X. Xu, « Hydrogen production from high-moisture content biomass in supercritical water », presented at the Proc. US DOE Hydrogen Program Review, vol.1, 1991, .

[19] X. Xu, Y. Matsumura, J. Stenberg, et M. J. Antal, « Carbon-Catalyzed Gasification of Organic Feedstocks in Supercritical Water† », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 35, n° 8, p. 2522-2530, 1996.

[20] T. Minowa et S. Inoue, « Hydrogen production from biomass by catalytic gasification in hot compressed water », *Renewable Energy*, vol. 16, n° 1-4, p. 1114-1117, 1999.

[21] T. Minowa, F. Zhen, et T. Ogi, « Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst », *Journal of Supercritical Fluids, The*, vol. 13, n° 1-3, p. 253-259, 1998.

[22] T. Minowa et T. Ogi, « Hydrogen production from cellulose using a reduced nickel catalyst », *Catalysis Today*, vol. 45, n° 1-4, p. 411-416, 1998.

[23] T. Yoshida, Y. Oshima, et Y. Matsumura, « Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water », *Biomass and Bioenergy*, vol. 26, n° 1, p. 71-78, 2004.

[24] M. Osada, T. Sato, M. Watanabe, T. Adschiri, et K. Arai, « Low-Temperature Catalytic Gasification of Lignin and Cellulose with a Ruthenium Catalyst in Supercritical Water », *Energy & Fuels*, vol. 18, n° 2, p. 327-333, 2004.

[25] S.-Y. Lin, Y. Suzuki, H. Hatano, et M. Harada, « Hydrogen Production from Hydrocarbon by Integration of Water–Carbon Reaction and Carbon Dioxide Removal (HyPr–RING Method) », *Energy & Fuels*, vol. 15, n° 2, p. 339-343, 2001.

[26] M. Watanabe, H. Inomata, et K. Arai, « Catalytic hydrogen generation from biomass (glucose and cellulose) with ZrO₂ in supercritical water », *Biomass and Bioenergy*, vol. 22, n° 5, p. 405-410, 2002.

- [27] H. Schmieder et al., « Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 17, n° 2, p. 145-153, 2000.
- [28] A. Kruse, « Hydrothermal biomass gasification », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 47, n° 3, p. 391-399, 2009.
- [29] Sinag, A. Kruse.a., « Influence of the Heating Rate and the Type of Catalyst on the Formation of Key Intermediates and on the Generation of Gases during Hydrolysis of Glucose in Supercritical Water in a Batch Reactor », *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 43, n° 2, p. 502-508, 2004.
- [30] N. Boukis, V. Diem, E. Dinjus, U. Galla, et A. Kruse, « Advances with the process of biomass gasification in supercritical water », in *4th International Symposium on High Pressure Technology and Chemical Engineering*, Bertucco, 2002.
- [31] N. Boukis, V. Diem, E. Dinjus, U. Galla, et A. Kruse, « Biomass gasification in supercritical water », in *Proceedings of the 12th European conference on biomass for energy, industry and climate protection*, Amsterdam, p. 396–9, 2002.
- [32] L. J. Guo, « The method and continuous equipment of hydrogen production in supercritical water by organic solid material ». Chinese patent02114529.6, 2002.
- [33] X. Hao, L. Guo, Y. Lu, et X. Zhang, « Reaction kinetics analysis of hydrogen production by biomass gasification in supercritical water », *Journal of Xi'an Jiaotong University*, vol. 39, p. 618, 2005.
- [34] H. Yan et J. Guo, « Hydrogen production from Co-gasification of coal and biomass in supercritical water by continuous flow thermal catalytic reaction system », *Journal of Xi'an Jiaotong University*, vol. 39, n° 5, p. 454-457. 2005.
- [35] Y. J. Lu, L. J. Guo, C. M. Ji, X. M. Zhang, X. H. Hao, et Q. H. Yan, « Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A parametric study », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, n° 7, p. 822-831, 2006.
- [36] Y. Lu, L. Guo, X. Zhang, et Q. Yan, « Thermodynamic modeling and analysis of biomass gasification for hydrogen production in supercritical water », *Chemical Engineering Journal*, vol. 131, n° 1-3, p. 233-244, 2007.

Annexe 2

Procédés fonctionnant en eau supercritique

L'annexe présente quelques exemples de réacteurs employés dans des procédés utilisant l'eau supercritique pour la gazéification/oxydation de biomasse et résidus organiques.

2.1 Réacteur à lit fluidisé

Dans le domaine de la gazéification de biomasse en eau supercritique, la basse température et la haute concentration de biomasse favorisent la formation de charbon et de cendre. Le réacteur à lit fluidisé est un choix intéressant [1], car il :

- Améliore le transfert de matière et de chaleur à l'intérieur de réacteur ;
- Peut être utilisé pour la réaction catalytique hétérogène ;
- Permet de collecter et enlever les cendres et les cokes déposées sur la surface des particules du lit et de retirer les particules solides du réacteur.

L'installation de l'Université Xi'an Jiaotong [2] comporte un réacteur en inox 316 avec un lit de 30 mm de diamètre pour 915 mm de longueur. Les températures et pressions maximales sont 650°C et 30 MPa. Des petites particules en SiO₂ de 0,1 mm de diamètre sont utilisées pour maintenir le lit fluidisé. Le distributeur est en bas du réacteur et un filtre en mousse métallique empêche l'entraînement des particules. Une comparaison des résultats avec d'autres types d'installations est présentée à la Figure 2-1.

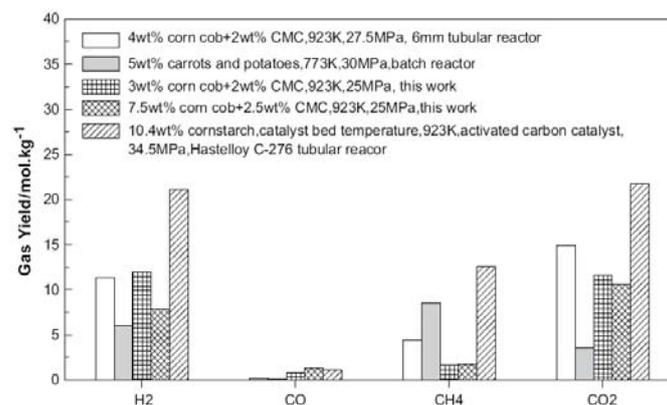


Figure 2-1 : Comparaison de la performance de gazéification de biomasse réelle [2].

Elle montre que l'utilisation du réacteur à lit fluidisé pour la gazéification de biomasse en eau supercritique est plus avantageuse pour la production d'hydrogène. Cependant, les sollicitations des matériaux et équipements en fonctionnement en conditions supercritiques de ce procédé sont particulièrement élevées.

2.2 Réacteur à écoulement inversé

Le réacteur à écoulement inversé est développé depuis 1989 par MODAR Inc (USA) [3], et commercialisé à l'échelle industrielle. En 1998, une usine de traitement de déchets (capacité 63 kg h^{-1}) a été construite à Nittets (Japon) [4]. Une installation plus compacte, mobile a été conçue par Stone & Webster en utilisant la même technologie [5]. Le réacteur cylindrique (Figure 2-2) se compose de deux parties : une chambre de réaction située dans la zone de température supercritique en haut du réacteur, une autre de sédimentation placée dans la zone de température souscritique au fond du réacteur. Les solides non-solubles dans l'eau supercritique descendent dans la zone de température souscritique où l'eau se condense. L'eau liquide permet de piéger les solides, dissoudre les sels inorganiques et mettre en suspension les solides insolubles. La solution est ensuite évacuée par le bas du réacteur [6].

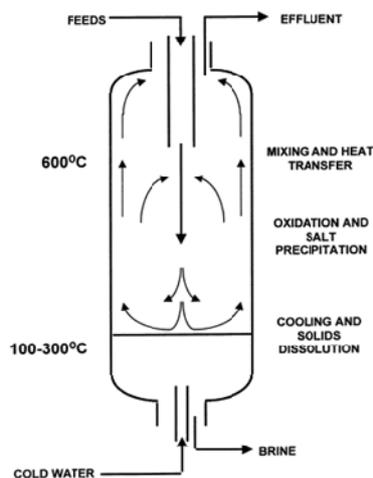


Figure 2-2 : Schéma du réacteur à écoulement inversé [5].

2.3 Réacteur tubulaire

Le réacteur tubulaire est le plus largement utilisé par les équipes travaillant dans le domaine de SCWG de par sa simplicité. Il permet de tester la viabilité des nouvelles applications ou de déterminer les paramètres cinétiques... En général, les réacteurs tubulaires ont le taux de conversion le plus élevé, mais ils ont des inconvénients non

négligeables comme l'obstruction à cause de la précipitation des sels. De plus, la réaction exothermique peut provoquer des points chauds à l'intérieur du réacteur si la concentration locale de la biomasse est importante. Pour éviter la précipitation des sels en favorisant leur entrainement hydraulique, le diamètre du réacteur tubulaire est souvent faible afin d'obtenir un débit important. Mais ceci n'est pas efficace lorsque la solution de biomasse est trop chargée en solides et sels. Le réacteur tubulaire est approprié pour des solutions ayant une faible concentration en solide associée à une granulométrie très fine. Le réacteur tubulaire multi-injection (Figure 2-3) est souvent utilisé afin d'éviter la formation de points chauds [6].

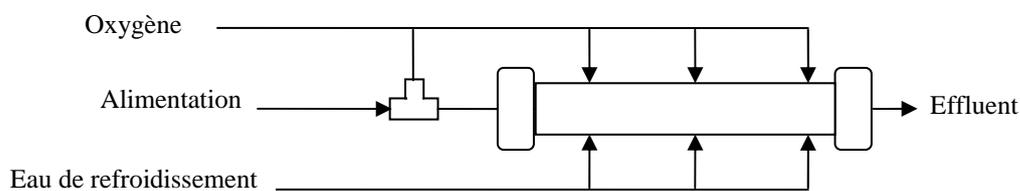


Figure 2-3 : Schéma du réacteur tubulaire multi-injection [7].

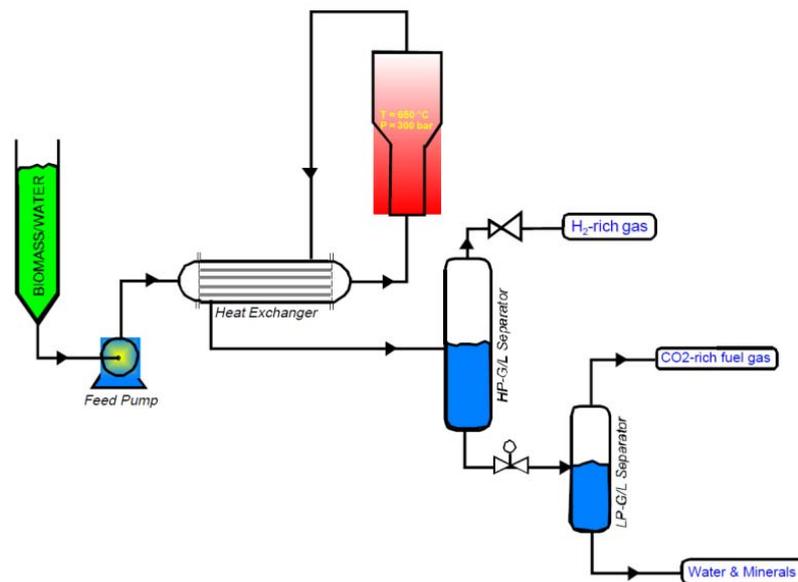


Figure 2-4 : Schéma de l'installation du réacteur tubulaire [1].

L'installation construite par l'Université de Twente a une capacité de 5 à 30 L h⁻¹ (Figure 2-4) [1] et fonctionne jusqu'à 650°C et 30 MPa. Le réacteur tubulaire en Inconel 625 (14 mm de diamètre et 15 m de long) est chauffé par un brûleur à gaz naturel. La conversion complète du carbone est obtenue en un temps court (0,5-2 Après 2 heures de fonctionnement continu (régime stationnaire), le glycérol est gazéifié avec un taux de conversion de 60 à 83% pour une charge de 10 et 5% en

masse respectivement. Le gaz obtenu contient 25% en volume d' H_2 , 15% de CH_4 , de CO , 15% de CO_2 et 15% de composés de type C_2 et C_3 .

2.4 Réacteur à parois froides

Le réacteur « Cooled-wall » (Figure 2-5) est un réacteur à double enveloppe développé par l'Université de Valladolid (Espagne) [8]. Il est composé de deux cylindres concentriques. Le cylindre interne est en Inconel 625 (siège de la réaction) et l'externe en acier 316. Le courant d'alimentation pressurisé est chauffé en circulant dans l'espace annulaire du haut vers le bas. Il entre ensuite en contact avec l'air dans la chambre de réaction (cylindre interne). De cette manière, le cylindre interne ne subit pas une différence de pression importante entre les faces externes et internes et l'épaisseur de la paroi en Inconel peut être réduite, ce qui améliore l'échange thermique à la paroi. De plus, les parois du cylindre interne sont le siège d'échanges thermiques qui abaissent localement la température des parois et donc évitent la précipitation des sels.

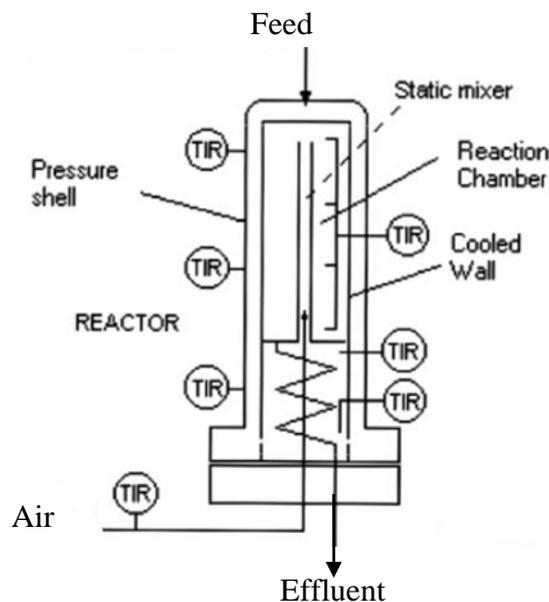


Figure 2-5 : Schéma de l'installation du « Cooled-wall Reactor » [8].

Le procédé SUWOX (oxydation) développé par l'IKET (Institut für Kern- und Energietechnik, Karlsruhe) et le FzK (Forschungszentrum Karlsruhe) (Allemagne) [9] est basé sur cette technologie. La résistance à la corrosion est renforcée par la haute pression (70 MPa) qui limite le problème de précipitation.

Le réacteur agité à double enveloppe a été développé par le CEA (France) [10]. Il est basé sur le même principe, cependant le réacteur en titane est horizontal et contient un agitateur en titane permettant de limiter la précipitation des sels et donc la corrosion. La zone de réaction est concentrée dans le tube intérieur en Ti, grâce au mode d'injection séparant l'admission de l'eau mélangée aux oxydants de la solution organique, admise à l'entrée du tube intérieur. L'avantage de ce réacteur est aussi d'offrir un écoulement turbulent (par l'agitateur), ce qui augmente le transfert de matière et de chaleur et améliore ainsi la réaction [6].

2.5 « Transpiring-wall » reacteur

Le réacteur « Transpiring-wall » est conçu spécialement pour les déchets ayant une teneur élevée en sels. Il est constitué d'une chambre de réaction entourée d'une paroi poreuse, à travers laquelle est injectée l'eau pure. Ceci forme une couche qui protège la paroi du réacteur contre les agents corrosifs, la précipitation des sels et la haute température [6].

Le réacteur à parois transpirantes développé par le CEA France [11] est aussi employé pour l'oxydation en eau supercritique. Le réacteur vertical est composé de deux cylindres concentriques. Le cylindre externe est en Inox 316. La solution à traiter circule par gravité dans le cylindre interne poreux (épaisseur : 4 mm) qui est composé d' α -alumine pure. Ce matériel est choisi de par sa résistance à la corrosion des chlorures lors du procédé SCWO [12], [13] puisqu'il confine le milieu réactionnel. L'espace annulaire contient l'eau supercritique et l'oxydant, de ce fait le flux radial d'eau supercritique, traversant la paroi poreuse joue trois rôles importants. Premièrement, il dilue les espèces corrosives à proximité de la paroi et réduit leurs effets. Deuxièmement, il refroidit le milieu réactionnel. Enfin, il empêche les solides de se déposer sur la paroi. La partie inférieure est une zone de refroidissement sous-critique dans laquelle les sels minéraux sont solubles.

2.6 Réacteur tubulaire réversible

Le réacteur tubulaire réversible d'oxydation en eau supercritique a été breveté par Abitibi-Price [14]. Il contient un seul tube divisé en deux zones de réaction en série (Figure 2-6). Les températures de ces zones sont différentes. Le courant d'alimentation peut être transmis dans les deux sens. Les échangeurs sont installés entre deux zones de réaction pour fournir ou évacuer la chaleur du procédé afin de

maintenir la température supercritique et sous critique dans chaque zone réactionnelle. Après la réaction d'oxydation en eau supercritique, l'effluent sortant de la zone supercritique est refroidi à une température sous critique, il permet de dissoudre et enlever les dépôts minéraux lorsque le réacteur fonctionne dans le sens inverse. Cette technologie pourrait être applicable à la gazéification en eau supercritique [6].

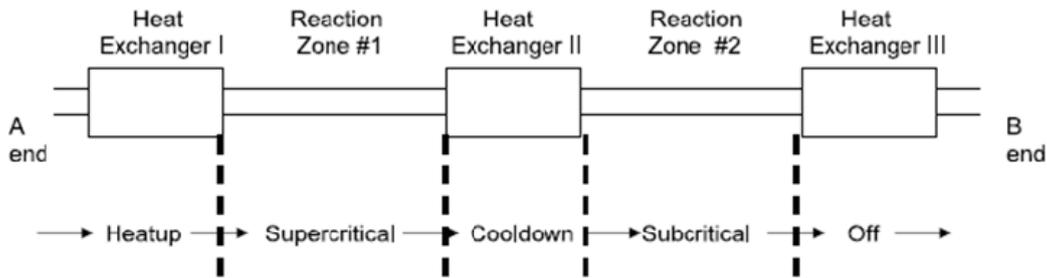


Figure 2-6 : Schéma du réacteur tubulaire réversible [4].

Références

- [1] Y. Matsumura, T. Minowa, B. Potic, S.R.A. Kersten, W. Prins, W. P. M. V. Swaaij, B. V. D. Beld, D. C. Elliott, G. G. Neuenschwander, A. Kruse, M. J. Antal, « Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects », *Biomass and Bioenergy*, vol. 29, n° 4, p. 269-292, 2005.
- [2] Y. J. Lu, H. Jin, L. J. Guo, X. M. Zhang, C. Q. Cao, et X. Guo, « Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, n° 21, p. 6066-6075, 2008.
- [3] G. T. Hong, W. R. Killilea, et T. B. Thomason, « Method for solids separation in a wet oxidation type process », United States Patent 4822497, 18-avr-1989.
- [4] P. A. Marrone, M. Hodes, K. A. Smith, et J. W. Tester, « Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation--part B: commercial/full-scale applications », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 29, n° 3, p. 289-312, 2004.
- [5] L. S. Cohen, D. Jensen, G. Lee, et D. W. Ordway, « Hydrothermal oxidation of Navy excess hazardous materials », *Waste Management*, vol. 18, n° 6-8, p. 539-546, 1998.
- [6] M. D. Bermejo et M. J. Cocero, « Supercritical water oxidation: A technical review », *AIChE Journal*, vol. 52, n° 11, p. 3933-3951, 2006.
- [7] M. J. Cocero, « 9.4 Supercritical water oxidation (SCWO). Application to industrial wastewater treatment », in *High Pressure Process Technology: Fundamentals and Applications*, vol. 9, Elsevier, p. 509-526, 2001.
- [8] M. J. Cocero et J. L. Martínez, « Cool wall reactor for supercritical water oxidation: Modelling and operation results », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 31, n° 1, p. 41-55, 2004.
- [9] S. Baur, H. Schmidt, A. Krämer, et J. Gerber, « The destruction of industrial aqueous waste containing biocides in supercritical water--development of the SUWOX process for the technical application », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 33, n° 2, p. 149-157, 2005.
- [10] Y. Calzavara, C. Jousot-Dubien, H.-A. Turc, E. Fauvel, et S. Sarrade, « A new reactor concept for hydrothermal oxidation », *The Journal of Supercritical*

vol. 31, n° 2, p. 195-206, 2004.

[11] E. Fauvel, C. Jousset-Dubien, P. Guichardon, G. Charbit, F. Charbit, et S. Sarrade, « A double-wall reactor for hydrothermal oxidation with supercritical water flow across the inner porous tube », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 28, n° 1, p. 47-56, 2004.

[12] N. Boukis, N. Claussen, K. Ebert, R. Janssen, et M. Schacht, « Corrosion screening tests of high-performance ceramics in supercritical water containing oxygen and hydrochloric acid », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 17, n° 1, p. 71-76, 1997.

[13] M. Schacht, N. Boukis, et E. Dinjus, « Corrosion of alumina ceramics in acidic aqueous solutions at high temperatures and pressures », *Journal of Materials Science*, p. 6251-6258, 2000.

[14] P. Whiting, « Reversible flow supercritical reactor and method for operating same », U.S. Patent 5560823, 1996

Annexe 3

Mise en route et arrêt de l'autoclave

3.1 Mise en route de l'autoclave

1. Ouvrir la vanne et le détendeur de la bouteille d'azote dans l'armoire à gaz ;
2. Ouvrir les vannes de l'eau (ouverture : 75%) et de l'air comprimé ;
3. Placer la chemise dans le corps de l'autoclave, ensuite le joint dans la chemise avec l'inscription INCO vers le repère de la chemise. Vérifier la position du joint. Pour chaque manipulation, il faut tourner un peu la chemise et éviter de la placer au même endroit, à cause des chocs thermiques ;
4. Fermer la porte de protection avant de monter le plateau. Fixer ensuite le bouton sur la position « arrêt » ;
5. Serrer les vis en utilisant la clef dynamométrique (commencer par de petits paliers ensuite utiliser une force de 40, 60, 80, 100, 120 N. m) et finir par une re-vérification du serrage à 120 N. m de toutes les vis ;
6. Respecter obligatoirement la séquence de fermeture (1, 2, 3, 4, 5, 6), position en croix ;
7. Ouvrir et fermer les vannes de purge, d'admission et de prélèvement en utilisant la main gauche, ne pas trop serrer les vannes ;
8. Fixation du manchon de protection thermique sur le couvercle du réacteur ;
9. Mettre en route le boîte de commande ;
10. Pour l'admission éventuelle de N_2 (remplacement de l'air et pressurisation) ouvrir la vanne d'admission située à l'extérieur de l'équipement et ensuite doucement la vanne d'admission dans le réacteur jusqu'à la pression souhaitée. Si uniquement balayage avec N_2 , la vanne de purge sera également ouverte et respectivement fermée après la fermeture de la vanne d'admission. Le balayage avec N_2 doit être répété 3 fois. Après chaque injection, attendre 10 min pour la saturation d'azote dans le réacteur ;
11. Fermer la porte ;
12. Fermer la vanne d'azote dans le laboratoire et celle de la bouteille dans l'armoire à gaz ;

13. Vérifier/fixer la vitesse d'agitation (1500 tours/min), avant de lancer l'agitation ;
14. Programmer les consignes de température : fixer la température en haut à la température ciblée et mettre des consignes pour la température en bas par pas de 5°C. Par exemple, si la température ciblée est 450°C, dans un premier temps, la fixer à 440°C et mettre en route le chauffage, puis, lorsque la température est à 440°C, remettre une consigne à 445°C, puis à 450°C.

3.2 Arrêt de l'autoclave

1. Arrêter le chauffage pour un refroidissement « naturel » ou mettre des consignes par pas de 10°C. Par exemple : à la fin de l'essai si la température est de 500°C, changer la consigne à 490°C, puis 480°C etc... lorsque la température du réacteur est à 350°C, remettre la nouvelle consigne à 60°C afin de mettre en route le refroidissement par Vortex ;
2. Porter le casque de protection contre le bruit ;
3. Quand la pression et les températures sont suffisamment basses on peut ouvrir la porte et enlever le manchon de protection thermique ;
4. Arrêter le « chauffage » en pressant le bouton « chauffage » ;
5. Après l'arrêt de l'agitation à la fin du refroidissement arrêter l'eau ;
6. Relier le collecteur de gaz et la pompe à vide en tournant la vanne à 4 voies, démarrer la pompe pour mettre le collecteur de gaz sous vide et monter la colonne d'eau à un certain niveau, ensuite, arrêter la pompe, puis tourner la vanne à 4 voies afin de relier le collecteur de gaz et la purge d'autoclave ;
7. Purger l'autoclave jusqu'à pression atmosphérique, collecter le gaz dans le collecteur de gaz et mesurer son volume. Puis, fermer la vanne de purge ;
8. Brancher le sac d'échantillon à la sortie de pompe à vide ;
9. Relier la pompe et le collecteur de gaz en tournant la vanne à 4 voies, puis, démarrer la pompe afin de collecter le gaz dans le sac d'échantillon ;
10. Dévisser par petits paliers en respectant rigoureusement la séquence d'ouverture : 1, 2, 3, 4, 5, 6 ;
11. Descendre l'autoclave et positionner ensuite le bouton sur « arrêt » ;
12. Extraire la chemise et prélever le liquide ;
13. Nettoyage de l'équipement : Tubes, agitateur, couvercle, joint, chemise ;

14. Pour éliminer le liquide dans les conduites, mettre la chemise et le joint dans le corps correctement, monter le plateau, ouvrir la vanne d'azote dans le laboratoire et celle de la bouteille dans l'armoire à gaz, ouvrir des vannes de prélèvement, de purge, et d'admission, injecter l'azote dans l'autoclave pendant 1 minute. Couper la vanne d'azote dans le laboratoire et celle de la bouteille dans l'armoire à gaz. Descendre le plateau ;
15. Couper l'admission d'air comprimé.

Annexe 4

Évaluation du volume réactionnel du réacteur

Cette étude permet de déterminer plus précisément le volume réactionnel du grand réacteur. Le volume de 500 mL donné par le constructeur ne comprend pas l'ensemble des volumes morts (agitateur, doigts de gants, ...). Dans ce réacteur, la pression est subie par la montée en température d'un volume initial de liquide et gaz. Afin de charger le réacteur avec la bonne quantité de matière, le volume total (y compris les tuyaux) doit être connu.

L'évaluation du volume a été réalisée selon deux séries de mesures :

- Série 1 : évaluation du volume intérieur de la chemise et du joint ;
- Série 2 : évaluation du volume réactionnel du réacteur (il prend en compte le volume de l'agitateur ; le volume des doigts de gant ; le volume à l'intérieur des tuyaux de prélèvement, de purge et d'alimentation d'azote).

Pour mesurer le volume, l'eau distillée est injectée dans la chemise avec le joint posé jusqu'à son remplissage. La masse d'eau est pesée sur une balance (BALCO E10110 Max 4100g). Le volume est évalué en utilisant la formule :

$$\rho \times m = V \quad \text{Équation 4-1}$$

Où ρ est la masse volumique (kg m^{-3}), m la masse d'eau distillée (kg) et V le volume (m^3).

Chaque volume est mesuré plusieurs fois. Le volume moyen et l'écart type de l'échantillon de mesure sont évalués grâce aux formules suivantes :

$$\bar{V} = \frac{1}{n} \sum_i V_i \quad \text{Équation 4-2}$$

$$\bar{\sigma}^2 = \frac{1}{n} \sum_i (V_i - \bar{V})^2 \quad \text{Équation 4-3}$$

où \bar{V} et $\bar{\sigma}$ sont respectivement la moyenne et l'écart type de l'échantillon de mesures.

La valeur de volume est comprise entre $V-2\sigma$ et $V+2\sigma$.

Évaluation du volume intérieur de la chemise et du joint

A $T=20^{\circ}\text{C}$, les volumes de la chemise et du joint sont mesurés 5 fois.

V1 (volume de chemise) : D'abord, remplir la chemise d'eau jusqu'au niveau du support du joint.

V2 (volume de joint) : Ensuite, utiliser la chemise surmontée du joint et remplir d'eau jusqu'à l'immersion du joint.

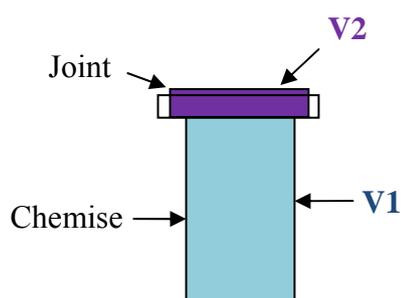


Figure 4-1 : Schéma de la chemise et du joint.

Le bécher contenant l'eau distillée est pesé avant et après chaque remplissage ce qui détermine la quantité d'eau. Les données et les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

Masse volumique d'eau		998,21 g cm ⁻³			
Volume de la chemise					
No. 1		2	3	4	5
Bécher	Masse g	Masse g	Masse g	Masse g	Masse g
Avant 58	3,4	968,8	966,7	965,4	961,7
Après 84	,4	466,3	465,7	464,9	461,0
Volume cm ³ 49	9	502,5	501	500,5	500,7
Volume du joint					
No. 1		2	3	4	5
Bécher	Masse g	Masse g	Masse g	Masse g	Masse g
Avant 47	2,4	466,3	465,7	464,9	461,0
Après 42	0,5	419,2	420,7	418,6	410,7
Volume cm ³ 51	,9	47,1	45,0	46,3	50,3
V		olume moyen		Écart--type	
Chemise		501,6	1		
Joint		48,2	2,	6	

Tableau 4-1 : Évaluation du volume intérieur de la chemise et du joint.

Le volume intérieur de la chemise est compris entre 499,5 et 501,7 mL. Le volume intérieur du joint est compris entre 45,6 et 50,8 mL.

Évaluation du volume réactionnel du réacteur

Le volume réactionnel est le volume accessible par le gaz, la vapeur et l'eau supercritique. Ceci permet de calculer le volume de liquide injecté dans l'autoclave pour atteindre le couple de température et pression désiré. Ce volume est étalonné par une pompe à piston (ISCO, SERIES D, Pump controller) en injectant l'eau à pression constante. L'eau est pompée dans le système par la vanne de prélèvement, le volume est mesuré et enregistré par la boîte de contrôle de la pompe.

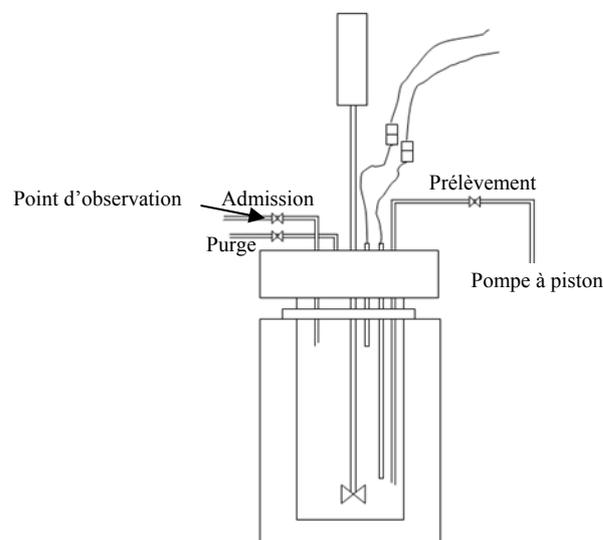


Figure 4-2: Schéma de la mesure de volume du réacteur.

La mesure de volume comprend 9 étapes.

1. Débrancher la vanne de prélèvement ;
2. Pomper l'eau dans le tuyau entre la pompe et la vanne de prélèvement ;
3. Arrêter la pompe dès que la première goutte d'eau sort du tuyau et noter le volume d'eau injectée dans le tuyau (V_3) ;
4. Vider le tuyau ;
5. Rebrancher le tuyau sur la vanne de prélèvement ;
6. Débrancher le tuyau à la sortie de la vanne d'admission ;
7. Fermer la vanne de purge, ouvrir la vanne de prélèvement et celle d'admission ;
8. Pomper l'eau dans le système ;

9. Arrêter l'injection dès que la première goutte d'eau sort de la vanne d'admission d'azote et relever le volume d'eau injectée dans le système (V4).

Le volume réactionnel du réacteur est la différence entre V4 et V3. A $T=20^{\circ}\text{C}$, $P=0,2$ MPa, le volume réactionnel du réacteur est 553 mL.

Annexe 5

Étalonnage de la sonde de température

L'installation est équipée de deux thermocouples de type K (INOX, TKA 1×20 HMP) qui permettent de mesurer les températures en haut et en bas du réacteur.

Un four est utilisé pour étalonner les deux thermocouples. Le thermocouple à tester et un thermocouple de référence certifié par CO FRAC sont placés dans le four et la différence de lecture de la valeur de la T est notée par un boîtier électronique (AOIP, type PJ 6301). Pour étalonner la sonde de température dans une gamme de température, on commence par la température la plus basse, puis, on l'augmente au fur et à mesure. La mesure de température comprend plusieurs étapes :

1. mettre les thermocouples dans les tuyaux en céramique installés dans le four,
2. définir la température de consigne,
3. chauffer le four à la température de consigne,
4. relever les températures des deux thermocouples lorsque la température de la sonde de référence se stabilise.
5. pour les autres températures, répéter les étapes 2, 3 et 4.

Ceci permet donc d'évaluer les déviations des thermocouples utilisés dans l'autoclave. Ce test est effectué dans la gamme 100-500°C car la limite de température maximale de l'autoclave est de 500°C. Les deux sondes de température sont concordantes dans une gamme de température comprise entre 100 et 200°C. Au dessus de 200°C, des dériviations apparaissent.

Les données et les résultats dans la gamme entre 220 et 500°C sont présentés dans le tableau 5-1.

En conclusion : la mesure du thermocouple en haut surestime légèrement la température réelle ; il y a **+0,32°C** d'écart, dans la gamme de température 400-500°C ; la mesure du thermocouple en bas surestime la température réelle ; il y a **+3,65°C** d'écart dans la gamme de température 400, 500°C. Pour la gamme de température

entre 220 et 400°C, la correction de température est présentée dans le tableau 5-6. Les deux sondes sont cohérentes entre 100 et 200°C.

Thermocouple haut		
T étalon°C	T de sonde testée°C	Correction
220,4 22	1,3	-0,95
260,4 26	1,4	-1,01
300,4 30	1,2	-0,78
350,5 35	0,7	-0,24
400,5 4	01	-0,49
450,7 45	0,9	-0,22
501,1 50	1,3	-0,25
Thermocouple bas		
T étalon°C	T de sonde testée°C	Correction
220,4 22	3,9	-3,55
260,4 2	64	-3,61
300,4 3	04	-3,58
350,5 3	54	-3,54
400,5 40	4,1	-3,59
450,7 45	4,4	-3,72
501,1 50	4,7	-3,65

Tableau 5-1 : Etalonnage des sondes de température en haut et en bas du réacteur.

Avec les corrections de température, on peut évaluer la température réelle dans l'autoclave selon la formule suivante.

$$T_{réelle} = T_{lecture} + T_{correction}^1$$

Équation 5-1

¹ T_{lecture} est la valeur de température affichée sur l'écran de la boîte de commande de l'autoclave

Annexe 6

Validation de l'indication de la pression (relative) de l'autoclave

Le réacteur est équipé d'un transmetteur de pression (Piezoresistive Pressure Transmitter). A cause du principe de fonctionnement du piézomètre il existe une incertitude sur la valeur vraie de pression provoquée par l'augmentation de température. La formule pour calculer cette incertitude est :

$$e = \frac{P}{P_{max}} \times 0,01 \times T \quad \text{Équation 6-1}$$

Où, e est l'incertitude, bar ; P est la pression mesurée, bar ; P_{max} est la limite de mesure maximale du transmetteur de pression, bar, P_{max} du transmetteur de pression utilisée est de 600 bar; T est la température, °C.

Le capteur de pression installé peut mesurer au maximum 600 bars. Pour un couple de température et pression donné (450°C, 250 bar), l'incertitude vaut 3,75 bar, donc la pression réelle sera $250 \pm 1,87$ bar à 450°C. Pour un autre couple de température (200°C, 15 bar) l'incertitude vaut 0,1 bar alors la pression réelle peut être $15 \pm 0,06$ bar.

Pour ce réacteur batch, la pression est subie, elle est la conséquence du choix de température, de la charge et du volume du réacteur. Pour étalonner le capteur de pression, l'eau ultra pure est injectée dans le réacteur et est chauffée. La courbe de la pression (pression+incertitude) en fonction de la température est comparée à la courbe d'équilibre théorique calculée par le logiciel WATER & STEAM. Le réacteur est également équipé d'un manomètre mesurant la pression à l'intérieur du réacteur. Les mesures du manomètre sont prises en compte afin de comparer et justifier la précision de la sonde de pression.

La figure suivante présente la comparaison des courbes P-T expérimentales obtenues avec la sonde et la courbe théorique.

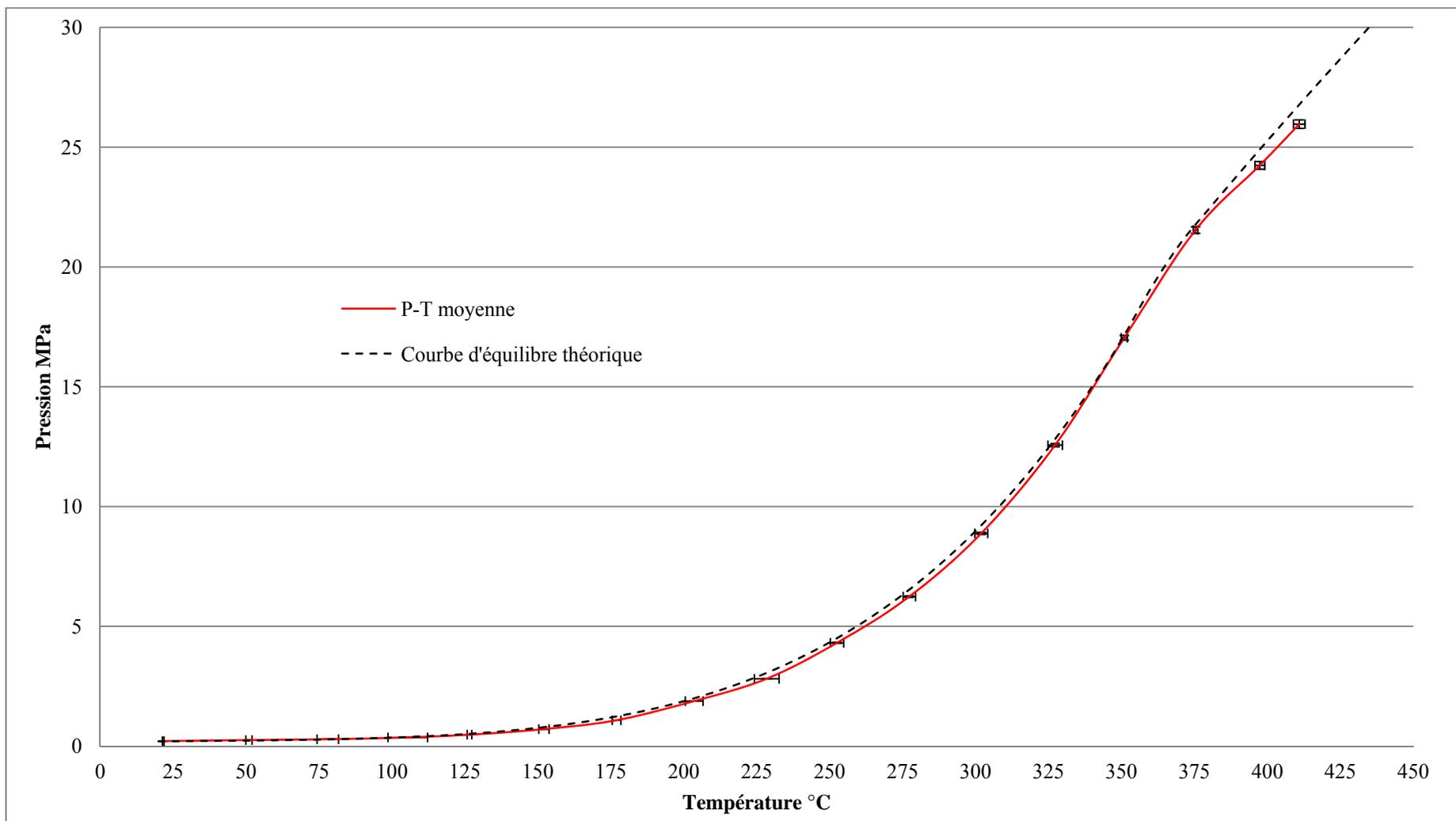


Figure 6-1 : Courbe isochore d'eau, volume réactionnel : 553ml ; pression initiale : 0,2 MPa ; masse d'eau :90g

Les températures sont la valeur moyenne de température en haut et en bas qui ont été corrigées selon les valeurs obtenues lors de l'étalonnage des thermocouples (Eq. 5-1).

La Figure 6-1 montre que, entre 25 à 375°C, la courbe expérimentale de P-T_{moyenne} est quasiment superposée à la courbe d'équilibre théorique en prenant en compte l'incertitude de mesure. Cela signifie que la température et la pression corrigées représentent bien la valeur réelle dans cette gamme, l'étalonnage de la sonde de température et celle du volume sont validés. L'incertitude de pression a une valeur positive, autrement dit la formule de pression corrigée est :

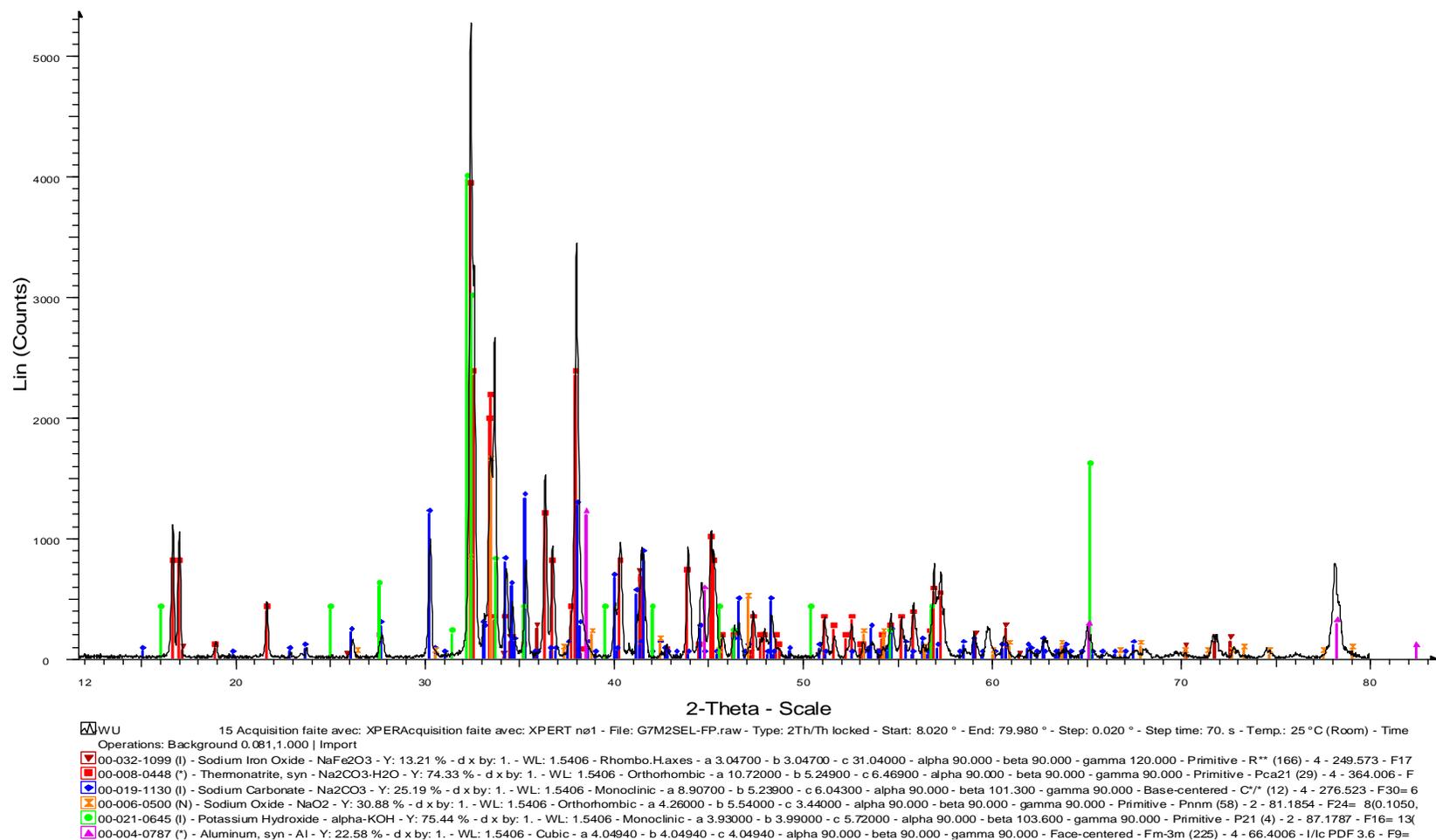
$$P_{réelle} = P_{lecture} + e \quad \text{Équation 6-2}$$

Les valeurs de température, de pression et de volume corrigées permettent de calculer la quantité de solution ajoutée dans l'autoclave.

Au-dessus de la température critique, l'écart entre la courbe théorique et celle expérimentale augmente. Cela peut être dû aux erreurs de mesure et aux incertitudes du logiciel de modélisation.

Annexe 7

Spectres DRX de l'échantillon de dépôt de solide



Nomenclature

Liste des symboles

Ce tableau comprend la liste des principaux symboles utilisés dans tout ce travail, accompagnés des définitions et des unités les plus couramment utilisées.

Symbole	Définition	Unité
f	Rapport de masse volumique entre la solution et l'eau	
K_w	Produit ionique	$\text{mol}^2 \text{kg}^{-2}$
M	Masse molaire	g mol^{-1}
m_{solution}	Masse de solution	kg
n	Nombre de moles	mol
$n^{\text{gaz}}_{\text{total}}$	Nombre de moles total de gaz produit	mol
$n^{\text{N}_2}_{\text{systeme}}$	Nombre de moles d'azote contenues dans le système de prélèvement excluant celles dans le mini-autoclave	mol
$n^{\text{N}_2}_{\text{autoclave}}$	Nombre de moles d'azote contenues dans le mini-autoclave	mol
P_{atm}	Pression atmosphérique, 101325 Pa	Pa
P_C	Pression critique d'eau, 22,1 MPa	MPa
PCI	Pouvoir calorifique inférieur	kcal mol^{-1} ou kcal kg^{-1}
P_{ini}	Pression initiale dans le réacteur	Pa
P_s	Surpression dans le système de prélèvement après l'ouverture de réacteur	Pa
$P^{\text{N}_2}_{\text{systeme}}$	Pression du système de prélèvement après le balayage d'azote	Pa
R	constante universelle des gaz parfaits,	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
T	Température	°C
T_C	Température critique de l'eau, 374°C	°C
T_{amb}	Température ambiante	°C
V^0_{grand}	Volume réactionnel du grande autoclave	m^3
V^0_{mini}	Volume de tuyaux excluant l'espace occupé par le mini-autoclave	m^3
$V^{\text{vide}}_{\text{autoclave}}$	Volume vide à l'intérieur de l'autoclave	m^3
$V^{\text{in}}_{\text{autoclave}}$	Volume interne de l'autoclave	m^3

$V_{autoclave}^{liq}$	Volume occupé par le liquide à l'intérieur d'autoclave	m^3
$X_{air}^{N_2}$	Fraction molaire d'azote dans l'air (0,78)	
X_{gaz}	Taux de conversion du carbone en gaz	
$X_{COT\ residual}$	Taux de conversion du carbone en carbone organique liquide	
X_{CI}	Taux de conversion du carbone en carbone inorganique	
X_i	Taux de conversion du carbone en gaz i	
X_{H_2}	Taux de conversion de l'hydrogène	
Y_i	Rendement en gaz i	
λ	Conductivité thermique	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$
μ	Moment dipolaire	Debye
γ	Cavité de rayon	m
η_{PCI}	Efficacité d'énergie transformée	
ϵ	Constante diélectrique	$F\ m^{-1}$
ϵ_r	Constante diélectrique relative	
ϵ_0	Constante diélectrique d'un milieu de référence	$F\ m^{-1}$
ρ_{eau}	Masse volumique de l'eau	$Kg\ m^{-3}$
$\rho_{solution}$	Masse volumique de la solution	$Kg\ m^{-3}$

Etude de procédés de conversion de biomasse en eau supercritique pour l'obtention d'hydrogène. Application au glucose, glycérol et bio-glycérol

Résumé

Des nouveaux procédés éco-efficaces basés sur une meilleure utilisation des ressources renouvelables sont nécessaires pour assurer la continuité du développement énergétique. La thèse étudie le procédé de gazéification en eau supercritique ($T > 374^{\circ}\text{C}$ et $P > 22,1\text{ MPa}$) de la biomasse très humide pour l'obtention de l'hydrogène, molécule ayant un potentiel énergétique très intéressant à valoriser avec un impact environnemental très favorable. L'étude porte sur l'application du procédé à la biomasse modèle (solutions de glucose, glycérol et leur mélange) ainsi qu'au bioglycérol, résidu de la fabrication du biodiesel. Les propriétés du solvant et les mécanismes prépondérants développés par l'eau en phase sous- et supercritique peuvent être contrôlés par les paramètres opératoires imposés au processus : température, pression, concentration en molécules organiques et catalyseur alcalin, temps de réaction... Les études paramétriques des systèmes réactionnels ont été menées dans des réacteurs batch à deux échelles différentes, les phases résultantes étant caractérisées par des protocoles analytiques élaborés et validés dans le cadre de l'étude. Le suivi du milieu réactionnel en batch lors de son déplacement vers l'état supercritique a mis en évidence une conversion avancée des molécules organiques et une identification de certains intermédiaires générés. Parmi les paramètres étudiés, la température et le temps de réaction influent le plus le rendement à l'obtention d'hydrogène en présence de catalyseur (K_2CO_3) dans les réacteurs batch, rendements de 1, 5 et 2 mol d' H_2 respectivement par mol de glycérol et de glucose introduites. Les gaz obtenus contiennent des proportions variables d'hydrocarbures légers et du CO_2 . Environ 75% du carbone est converti en phase gaz et liquide (sous forme de carbone organique et inorganique), le restant étant déposé sous forme solide ou huileuse. L'analyse du solide généré (plus de 90% de C) laisse apparaître différentes phases, y compris la formation de nanoparticules sphériques. Enfin, la gazéification en réacteur continu du glycérol préchauffé a montré de meilleurs rendements en hydrogène que le procédé batch, pendant que celle du bioglycérol demande une évolution du procédé à cause de la précipitation en phase supercritique des sels contenus dans le réactant.

En conclusion, la gazéification en eau supercritique de la biomasse peut être considérée comme une alternative intéressante à d'autres procédés physico-chimiques de production de l'hydrogène. L'amélioration du procédé sera possible par son intensification menée en parallèle avec l'utilisation de matériaux plus performants et le contrôle de la salinité de la phase réactante.

Mots-clés

Gazéification en eau supercritique (SCWG), hydrogène, catalyseur alcalin, glucose, glycérol, glycérol brut.

Study of biomass conversion in supercritical water processes to produce hydrogen: Application to glucose, glycerol and bio-glycerol

Resume

Supercritical water ($T > 374^{\circ}\text{C}$ and $P > 22.1\text{ MPa}$) gasification of wet biomass for hydrogen production is investigated. This process converts a renewable resource into a gas, which is mainly composed of hydrogen and hydrocarbons with interesting energy potential, and which can be separated at high pressure. In addition, the greenhouse gas effect of the process is zero or negative.

Model biomasses (glucose, glycerol and their mixture) and bio-glycerol, residue from bio-diesel production, have been gasified by different processes: two-scale batch reactors (5 mL and 500 mL) and a continuous gasification system. Supercritical water acts as a reactive solvent, its properties can be adjusted by the choice of the experimental (P, T) couple. The operating parameters, e.g. temperature, pressure, concentration of biomass and alkaline catalysts, reaction time... allow favoring certain reaction mechanisms. In order to characterize the processes, specific analytical protocols have been developed and validated. The intermediates, formed during the heating time in the batch reactors, have been identified. Among the investigated operating parameters, temperature and reaction time have the greatest influence on the hydrogen production in batch reactors. In the presence of catalyst (K_2CO_3), H_2 yields of 1.5 mol/mol glucose and 2 mol/mol glycerol have been respectively observed. The obtained gas contains different proportions of light hydrocarbons and CO_2 . About 75% of the carbon is converted into gas and liquid (in form of organic and inorganic carbon). The conversion leads also to a solid or oily residue. In the generated solid phase (composed over 90% of C), spherical nanoparticles are observed via electronic microscopy. The hydrogen production from glycerol is improved in the continuous process compared to batch reactors, however, bio-glycerol supercritical water gasification requests process improvement due to the precipitation of the salt contained in the reactant.

In conclusion, supercritical water gasification of biomass can be considered as an promising alternative process for hydrogen production. The process should be improved by more performing equipments and by the control of the salinity content of the crude biomass.

Key words:

Supercritical water gasification (SCWG), hydrogen, alkali catalyst, glucose, glycerol, crude glycerol.