

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES
Facultés des Sciences de l'Ingénieur**

Ecole Doctorale en Energétique et Développement Durable



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister

Option

Management des projets énergétiques

**ETUDE TECHNIQUE POUR LA VALORISATION
ENERGETIQUE DES MICROALGUES**

Présenté par : Mohammed El Amin BELKADI

Soutenu le : 27 juin 2009

Examineurs :

Jacques COMITI	Professeur	Université de Nantes	Président de jurys
Mohand TAZEROUT	Professeur	École des Mines de Nantes	Examineur
Mourad BALISTROU	Maître de conférences	Université de Boumerdes	Examineur
Jack LEGRAND	Professeur	Université de Nantes	Directeur de mémoire
Lhadi NOURI	Maître de conférences	Université de Boumerdes	Co-directeur

Année Universitaire 2008/2009

A mes très chers parents
A mes précieux frères et sœur
A toute ma famille
A mes amis

Remerciements

Je remercie mon directeur de mémoire Mr Jack LEGRAND pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire GEPEA et pour sa disponibilité durant mon stage.

Je remercie mon co-directeur Mr Lhadi NOURI pour ses précieux conseils.

Je remercie Mr Mohand TAZEROUT pour sa disponibilité et son aide au cours de mon stage.

Je remercie Mr Mourad BALISTROU pour son aide au cours de nos études à Boumerdes.

Je remercie tous les enseignants qui sont passé par la formation de l'école doctorale.

Je remercie Mr Thierry LEBEAU pour son aide dans la partie de la méthanisation.

Je remercie les techniciens et les doctorants du laboratoire GEPEA.

Je remercie Mlle Cindy LE-PENHER pour son suivi et je remercie les doctorants et les techniciens du laboratoire à l'EMN, notamment Naïm AKKOUCHE.

Je remercie la doctorante Mlle. Hanane EL-GHAZZAOUI à l'ICAM, et son encadrant Mr. Eric LE GAL LA SALLE.

Je remercie tous les étudiants de l'école doctorale pour leur cohésion.

Je tiens à remercier tous ceux qui ont attribués à l'élaboration de ce travail.

Liste des figures

Fig. 1 : Principaux processus de conversion thermochimique, leurs produits intermédiaires et leur utilisation finale

Fig. 2 : processus de production des microalgues et conversion en méthanol via gazéification

Fig. 3 : Produits de pyrolyse rapide pour les deux microalgues

Fig. 4 : diagramme de processus de digestion anaérobie et l'achèvement des produits

Fig. 5 : Processus de production de biogaz

Fig. 6 : Schéma du processus de production d'énergie (système proposé dans l'étude)

Fig. 7 : Flux de carbone et d'énergie d'une centrale thermique marchant au charbon et à bio-huile issue de *B.braunii*

Fig. 8 : Diagramme de système de gazéification à deux étages –gazogène Viking (Henriksen 2003) –

Fig. 9 : Système de pyrolyse rapide à lit fluidisé

Fig. 10 : Schéma de la liquéfaction thermochimique

Fig. 11 : Schéma de séparation des phases

Fig. 12 : Schéma du système de digestion anaérobie à deux phases séparées

Fig. 13 : Débit de carbone et produits de méthanisation dans le procédé de digestion anaérobie

Fig. 14 : Schéma d'un méthaniseur à un seul compartiment

Fig. 15 : Dispositif du méthanisation à un seul compartiment

Fig. 16 : Schéma d'un méthaniseur à deux compartiments

Fig. 17 : Dispositif du méthanisation à deux compartiments

Fig. 18 : Schéma d'une cellule de Malassez

Fig. 19 : Evolution du nombre des bactéries dans les trois réacteurs

Fig. 20 : Schéma du dispositif pour la liquéfaction

Fig. 21 : Le dispositif de liquéfaction (réacteur, régulateur, chauffage et refroidissement)

Fig. 22 : La variation de la pression en fonction de la température (pour l'eau)

Fig. 23 : L'évolution de la température et de la pression en fonction du temps (5 min de maintien)

Fig. 24 : L'évolution de la température et de la pression en fonction du temps (30 min de maintien)

Fig. 25 : Les produits de la liquéfaction (phase liquide)

Fig. 26 : Composition des gaz produits de la liquéfaction (5 min de maintien)

Fig. 27 : Composition des gaz produits de la liquéfaction (30 min de maintien)

Fig. 28 : ATG des *Nannochloropsis*

Fig. 29 : l'ATG de la *Nannochloropsis* et la *Scenedesmus*

Fig. 30 : ATGD de la *Nannochloropsis* et la *Scenedesmus*

Fig. 31 : ATGD de *Nannochloropsis* à différent temps de séchage

Fig. 32 : Diagrammes d'ATG et d'ATGD des microalgues.

Liste des tableaux

Tab. 1 : résultats de processus de conversion thermochimique testé sur des microalgues

Tab. 2 : Gazéification du *chlorella vulgaris*.

Tab. 3 : production typique obtenu par différents modes de pyrolyse

Tab. 4 : comparaison des propriétés typique de fioul et la bio-huile issu de la pyrolyse rapide de bois et microalgues

Tab. 5 : Comparaison entre la liquéfaction thermochimique et la pyrolyse

Tab. 6 : huile récupéré et ratio d'énergie consommée dans le processus de liquéfaction thermochimique de biomasse et déchets

Tab. 7 : pourcentages massiques des produits de séchage/pyrolyse

Tab. 8 : pourcentages massiques des produits d'oxydation partielle

Tab. 9 : pourcentages massiques des produits de gazéification

Tab. 10 : Caractéristiques de la bio-huile

Tab. 11 : Analyse élémentaire d'algue, résidu et liquide du ASBR et UAF

Tab. 12 : Caractéristiques de la suspension microalgale

Tab. 13 : Taux de cendres de la *Nannochloropsis* et du papier

Tab. 15 : Composition élémentaire de la *Nannochloropsis*

Tab. 16 : Composition élémentaire du papier

Tab. 17 : Composition de la *Nannochloropsis* en protéines, lipides et glucides

Tab. 18 : Concentrations en NH₄⁺, TAC et en AGVs dans les réacteurs (35eme jour)

Tab. 19 : Concentrations en NH₄⁺, TAC et en AGVs dans les réacteurs (47eme jour)

Tab. 20 : Propriétés des microalgues

Tab. 21 : Conditions opératoire de la liquéfaction

Tab. 22 : Composition des gaz dans la première expérience (5 min de maintien)

Tab. 23 : Composition des gaz dans la deuxième expérience (30 min de maintien)

Tab. 24 : Bilan de matière de la liquéfaction

Tab. 25 : Rendement massique et énergétique de la bio-huile issue de la liquéfaction des microalgues

Tab. 26 : Bilan énergétique de la liquéfaction.

Résumé

Depuis que le monde a adopté le développement durable, comme solution incontournable pour faire face aux nombreux problèmes générés par l'utilisation excessif des énergies fossiles, les recherches sont intensifiées pour développer des énergies renouvelables concourant les énergies fossiles et rectifiant les problèmes environnementaux. La biomasse est l'une des solutions rentables et couramment utilisé depuis la nuit des temps. Les microalgues sont considérées comme biomasse prometteuse, mais malheureusement peu d'études sont abouties sur leur sujet. Le traitement thermochimique offre une opportunité de conversion des microalgues en d'autres formes d'énergie plus convenable aux systèmes de transformation d'énergie conventionnels. Le traitement biologique des microalgues est aussi un issu qui fait espérer les chercheurs travaillant dessus. Le contrôle des paramètres des procédés est l'élément clé pour mieux valoriser les microalgues. Les microalgues offre aussi une diversité de composition en fonction de l'espèce, qui présente un atout important pour leur traitement.

Abstract

Since the sustainable development was adopted like a real solution for problems generated from the excessive consummation of fossil fuels, the research are multiplied for the development of renewable energies to substitute fossil fuels and rectify the environmental problems. The biomass is considerate a real solution and rentable raw material. Microalgae are promising biomass, but unfortunately just few studies investigate this kind of biomass. The thermochemical treatment offers an opportunity of microalgae conversion into other energy forms, most suitable to energy transformation conventional systems. The biological treatment has same importance toward searchers. The parameters control is the most important element for valorization of microalgae. The diversity of the composition of microalgae according to species offers larger opportunities to investigate their treatment.

ملخص

في ظل سياسة التنمية المستدامة المتبعة في أغلبية دول العالم، لمواجهة المشاكل التي سببها الإستعمال الغير العقلاني للطاقات الباطنية، عدة أبحاث أدرجت من اجل تحديث طاقات متجددة لمنافسة الأولى ، ولوضع حد لتدهور المحيط. تعتبر الموارد البيولوجية واحدة من الحلول الناجعة والمستعملة من قبل الإنسان منذ عصور. ومن بين الموارد البيولوجية ، نجد الطحالب الدقيقة، التي تصنف كمورد واعد، لكن الأبحاث المستوفاة نادرة جداً. المعالجة الكيميوحرارية تساهم في تحويل الطحالب الدقيقة إلى صيغة أخرى من الطاقة. طاقة أنسب إلى النظم المعهودة الاستعمال في تحويلها. المعالجة البيولوجية للطحالب الدقيقة تمثل محوراً واعداً للباحثين العاملين في هذا النطاق. التحكم في عوامل العمليات هو مفتاح نجاعة المعاملة الكيميوحرارية والبيولوجية على حد سواء. الطحالب الدقيقة تزخر بتعددية البنية باختلاف انواعها، وهذا ما يجعل لها القدرة على اخذ مكانة معتبرة أمام منافسيها من الموارد البيولوجية.

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Présentation de la structure de l'accueil

Introduction générale1

Chapitre 1 : Etat de l'art.....2

1. Biomasse
 - 1.1. Ressources de biomasse
 - 1.2. Biomasse marine
2. Procédés de conversion de biomasse
 - 2.1. Processus thermochimique
 - 2.1.1. Gazéification
 - 2.1.2. La pyrolyse
 - 2.1.3. La liquéfaction thermochimique
 - 2.2. Processus biochimique
3. Aspect économique et environnemental

Chapitre 2 : Bilans énergétiques.....12

1. Introduction
2. La gazéification
 - 2.1. Equipements
 - 2.2. Conditions opératoires
 - 2.3. Mesures et analyses
 - 2.4. Bilan d'énergie
3. La pyrolyse
 - 3.1. Equipements
 - 3.2. Mesures et analyses
 - 3.3. Bilan d'énergie
4. La liquéfaction thermochimique
 - 4.1. Equipements
 - 4.2. Mode opératoire
 - 4.3. Séparation et analyse
 - 4.4. Bilan d'énergie
5. Méthanisation
 - 5.1. Equipements et conditions opératoires
 - 5.2. Analyses
6. Conclusion

Chapitre 3 : Analyses préliminaires.....25

1. Introduction

2. Dessalement des microalgues
3. Taux de cendres
4. Pouvoir calorifique
5. Composition élémentaire
6. Analyse des protéines, lipides et glucides

Chapitre 4 : La méthanisation.....27

1. Caractéristiques des substrats
2. Inoculum
3. Systèmes
 - 3.1. Un seul compartiment
 - 3.1.1. Description du système
 - 3.1.2. Conditions opératoires
 - 3.2. Deux compartiments
 - 3.2.1. Description du système
 - 3.2.2. Conditions opératoires
4. Comptage des bactéries
5. Résultats
 - 5.1. Comptage des bactéries
 - 5.2. Analyses
6. Discussion
7. Conclusion

Chapitre 5 : La liquéfaction Thermochimique.....37

1. Caractéristiques de substrat
2. Matériels
3. Pré-manipulation
4. Conditions opératoires
5. Résultats
 - 5.1. Liquéfaction
 - 5.2. Analyses
 - 5.3. Bilan de matière et d'énergie
6. Discussions
7. Conclusion

Chapitre 6 : La pyrolyse.....43

1. Introduction
2. Analyse ATG
 - 2.1. L'effet de l'espèce
 - 2.2. L'effet de séchage
3. Discussion
4. Conclusion

Conclusion générale et perspective.....49

Références

Annexe

Présentation de la structure
de l'accueil -GEPEA-

Le laboratoire de Génie des procédés – environnement – agro-alimentaire (GEPEA) a été créé en 2000. Il réunit les équipes de Génie des procédés de l'Université de Nantes, de l'Ecole des Mines de Nantes et de l'ENITIAA de Nantes. Le laboratoire GEPEA est associé au CNRS depuis le 1er janvier 2002 (UMR CNRS 6144). L'objectif est de développer le Génie des procédés dans les domaines de l'agro-alimentaire, de l'environnement et de la valorisation des bioressources marines.

L'UMR est organisé autour de quatre axes de recherches :

Bioprocédés et Séparation en Milieu Marin

L'objectif de cette thématique est l'étude des procédés permettant la valorisation des micro-organismes photosynthétiques et des co-produits de la pêche. La dépollution et le recyclage des eaux sont également abordés dans cette thématique.

Ingénierie de l'énergie

Cet axe de recherche a trait à l'optimisation des systèmes énergétiques (systèmes moteurs et procédés) en interaction avec leur environnement, tant sur le plan de la maîtrise de la consommation que de celle des effluents. Il vise à intégrer les aspects importants de la production, de la consommation et de la gestion de l'énergie. La production d'énergie propre suppose la mise au point de systèmes nouveaux ou l'amélioration/optimisation du fonctionnement de ceux déjà existants. En particulier, la valorisation des déchets permet d'associer la protection de l'environnement et la production d'énergie. La seconde thématique abordée dans cet axe est l'étude, la modélisation et l'optimisation des systèmes énergétiques multi-énergies et multi-usages sous contraintes, impliquant notamment une interaction forte entre offre et demande. Le système énergétique fait ici référence à un ensemble complet intégrant production, transport/distribution, stockage et utilisation de l'énergie.

Ingénierie de l'Environnement

Trois approches sont privilégiées : l'étude fine des mécanismes de transport, de transfert et de transformation aux interfaces solide-fluide dans des milieux hyper dilués et multi-composés, la conception, la réalisation et l'optimisation de procédés de traitement et d'épuration d'eau et d'air, la modélisation et la simulation des processus et des procédés en vue du dimensionnement et du contrôle des installations.

Matrices et Aliments : Procédés, Propriétés, Structure, Sensoriel (MAPS)

Cet axe s'intéresse de manière transverse à l'effet des procédés sur la structure et les propriétés des matériaux. Les matériaux alimentaires et biologiques sont principalement concernés. L'équipe de l'ERT de l'IUT de Carquefou (Université de Nantes) qui s'intéresse aux élastomères et polymères synthétiques est partenaire de cet axe ; les problématiques scientifiques liées au changement d'état (cuisson, réticulation, thermomécanique, ...) sont en effet identiques.

Introduction générale

L'utilisation actuelle des sources d'énergie a généré des problèmes environnementaux, et a provoqué la pollution dans l'air, l'eau et la terre durant les années. Ces effets négatifs ont augmentés l'intérêt de développement de nouvelles technologies pour obtenir des énergies propres, principalement à travers l'utilisation des sources d'énergie renouvelables [1]. Ainsi que les majeures ressources conventionnelles d'énergie comme le charbon, le pétrole et le gaz naturel sont au bord de l'extinction et il est estimé que l'épuisement des ressources du pétrole pourrait être dans une cinquantaine d'année [2].

Les énergies renouvelables sont d'importance croissante, satisfaisant les soucis environnementaux par rapport à l'utilisation des énergies fossile. Le bois et d'autres formes de biomasse sont l'un des principales ressources d'énergie disponibles [3-5]. Contrairement aux autres énergies renouvelables, on peut produire la chaleur et l'électricité. La biomasse représente la seule source des combustibles liquides, solides et gazeux [4], elle est unique car elle est la seule qui est constituée de matière organique parmi les énergies renouvelables [6].

Les algues marines sont considérées comme importante source de biomasse, cependant leur utilisation comme source d'énergie reste restreinte autour du monde. La faisabilité technique de l'utilisation des algues marines comme source d'énergie renouvelable a été étudiée à l'échelle laboratoire [7]. L'idée d'utiliser la biomasse marine pour produire l'énergie a été conçue la première fois par Howard Wilcox en 1968 [6][8]. Les microalgues peuvent être de bonnes candidates pour la production de combustibles, grâce à leur efficacité photosynthétique, leur croissance rapide comparée à la biomasse ligno-cellulosique [9-10].

La biomasse peut être convertie à une variété de formes d'énergie par deux principaux processus : processus thermochimique et le processus biochimique [1-3][11]. Le but de ce travail est de comparer trois processus thermochimiques qui sont la gazéification, la pyrolyse et la liquéfaction hydrothermale et un processus biochimique qui est la digestion anaérobie, par le calcul du rendement énergétique, après l'établissement des bilans de matière et d'énergie des systèmes.

Dans ce travail on essaie de faire une comparaison entre ces quatre procédés. En premier lieu, on fera point sur les travaux antérieurs étudiant la conversion des microalgues. On établit les bilans énergétiques des procédés mentionnés ci-haut. La comparaison se fait au niveau des qualités des produits énergétiques, en analysant les rendements de la matière et de l'énergie.

Sur le plan expérimental, on essaie de concrétiser au niveau du laboratoire, le maximum des procédés étudiés théoriquement. On réalise la méthanisation, la liquéfaction thermochimique et enfin la pyrolyse. La dernière est substituée par l'analyse thermogravimétrie. Les rendements de matière et d'énergie sont les paramètres les plus importants à prendre en considération.

Etat de l'art

1. Biomasse

Il existe plusieurs manières de stocker et convertir l'énergie [5]. La biomasse est considérée comme la plus ancienne des sources énergétiques de l'humanité, et ainsi utilisée jusqu'à nos jours. Chaque année, les plantes stockent environ 10 fois la présente consommation annuelle d'énergie, par la capture de l'énergie solaire, puis le stockage par la photosynthèse [5].

La biomasse contribue à environ 14 % de l'approvisionnement en énergie primaire dans le monde, d'où elle représente seulement 3 % dans les pays industrialisés, et 35 % dans les pays sous-développés [5].

1.1. Ressources de biomasse

Les ressources de biomasse incluent le bois, les déchets de bois, les récoltes agricoles et leurs déchets (sous-produits), déchets solides municipaux, déchets d'animaux, déchets agroalimentaires, les plantes marines et les algues [2][5][9]. La majorité d'énergie produite par biomasse est issue du bois et ses déchets (64 %), suivi par les DSM (24 %), déchets d'agriculture (5 %) et les gaz décharges (5 %) [5].

1.2. Biomasse marine

La biomasse marine a attiré nettement moins d'attention, par rapport à la biomasse terrestre pour l'usage énergétique. La production d'énergie à partir des microalgues reste toujours au niveau du laboratoire [6]. En revanche les macroalgues ont été étudiées pour une valorisation énergétique. Le programme des recherches a commencé en 1968 et fini en 1990 à l'université de Floride (Etats-Unis) [8]. Les recherches se sont focalisées sur la détermination des possibilités technico-économiques de la production du gaz naturel à partir de la biomasse algale en utilisant la digestion anaérobie [8]. Au Japon, les recherches sur la valorisation énergétique des macroalgues se sont développées entre 1981 et 1983 [6]. Pour cela, plusieurs installations ont été construites au Etats-Unis et au Japon, comprenant [8]:

- La ferme : une installation flottante, sert à la culture des algues
- Système de récolte des algues et leur transport
- Système de conversion en biogaz

Ces installations ne sont plus fonctionnelles aujourd'hui, après la stabilisation du prix du pétrole.

Plusieurs algues ont été considérées comme source potentiel de production d'énergie : *Macrocystis pyrifera*, *Laminaria*, *Gracilaria*, *Sargassum*, *Ulva* etc. *Macrocystis pyrifera* est l'espèce la plus convenable parmi ces espèces, car elle a le taux de croissance le plus élevé (50 tonnes VS/ha.an) et la taille la plus grande, et peut être récoltée plusieurs fois à l'année [6][8]. En plus, elle possède le potentiel de conversion en méthane le plus grand (0,5 L/g VS) [8].

Les microalgues, sont l'une des sources de biomasse prometteuses dans le domaine énergétique. Puisque leurs taux de croissance est élevé (10-30 g solide/j.m²) elles nécessitent une culture intensive, avec de taux élevé de nutriments. Ajoutant que les microalgues contiennent un taux élevé

d'humidité, environ 0,5-1 g solide/l (99-99,5 %) [12], par rapport aux macroalgues (87 %) [8], donc les précédés qui nécessitent une alimentation sèche pour la conversion de la biomasse, seront très onéreux, car le séchage consomme des quantités considérables d'énergie [13]. Le processus de séparation lui aussi consomme trop d'énergie, selon Hirano et al [14], la consommation spécifique pour la récolte (sédimentation et centrifugation) est de 1,05 MJ/kg de biomasse microalgale, en revanche, sur une base solide, les microalgues ont un PCI d'environ 20 MJ/kg [14].

2. Procédés de conversion de biomasse

La biomasse peut être convertit vers des produits énergétiques utiles par deux processus principales [2] :

- Processus thermochimique
- Processus biochimique

Ces deux processus donnent des produits énergétiques sous forme solide, liquide ou gaz [3][11].

2.1. Processus thermochimique

La conversion thermochimique est un processus de reformage chimique à haute température qui coupe les liaisons de la matière organique et transforme ses intermédiaires en charbon, gaz de synthèse et bio-huile hautement oxygénée. Il existe trois principaux processus thermochimiques identifiés pour convertir la biomasse vers des produits de valeur énergétique ajoutée : la gazéification, la pyrolyse et la liquéfaction [11].

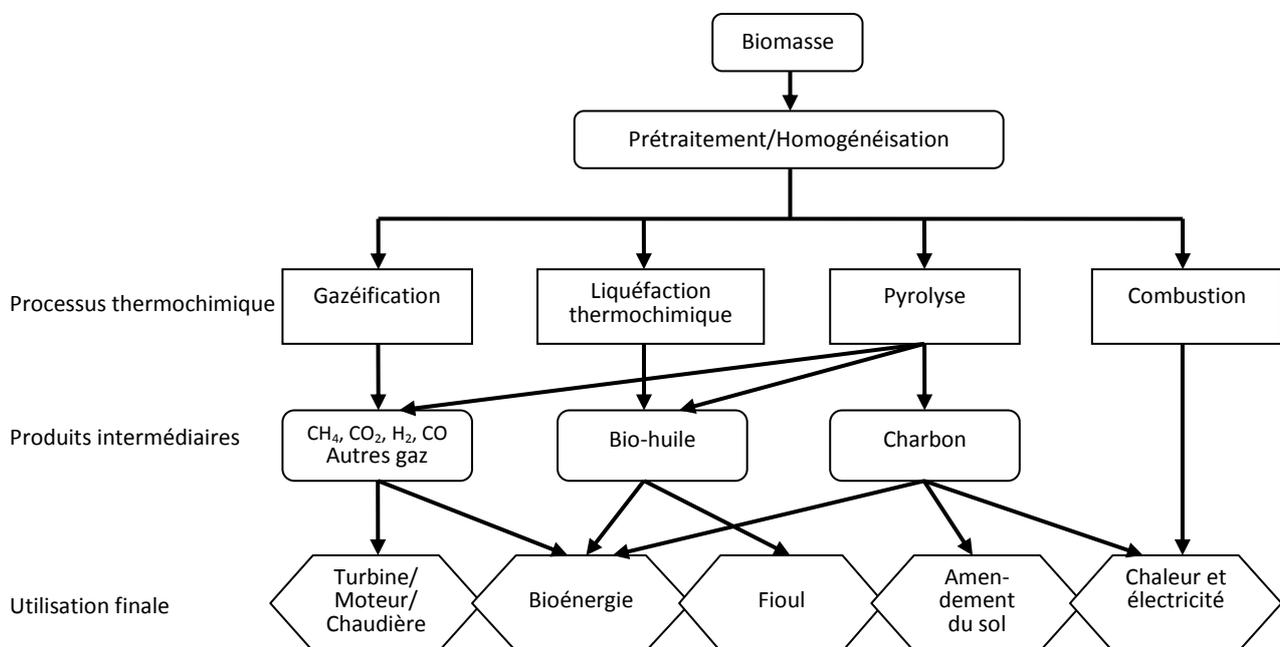


Fig. 1: Principaux processus de conversion thermochimique, leurs produits intermédiaires et leur utilisation finale

Tab. 1 : Résultats de processus de conversion thermochimiques testés sur des microalgues

Processus	Matière	Conditions	Produit primaire	Constituant majeur	PCI (MJ/kg)	référence
Gazéification	<i>Spirulina</i>	T=1000 °C	Gaz	H ₂ : 48,2 %		A. Hirano et al (1998)
Gazéification catalytique	<i>C. vulgaris</i>	T=350 °C, P=18 MPa	Gaz	H ₂ : 35 % CH ₄ : 15,6 %	11	T. Minowa et al (1999)
Pyrolyse	<i>C. protocoides</i> <i>M. aeruginosa</i>	T=500 °C	Bio-huile		29	X. Miao et al (2004)
Liquéfaction thermochimique	<i>B. braunii</i>	T=300°C, P=5-20 MPa	Bio-huile		45,9	S. Sawayama et al (1999)

3

2.1.1. Gazéification

La gazéification utilise l'air, l'oxygène la vapeur d'eau comme milieu de réaction pour convertir la fraction organique des matériaux secs ou humides vers sous-produits, charbon ou principalement des gaz non condensables : CO, CH₄, CO₂ et H₂, et des hydrocarbures à faible masse moléculaire [4].

La gazéification est décomposée en un certains nombre d'étapes séquentielles :

- Séchage pour évaporer l'humidité existante dans la biomasse
- Pyrolyse pour produire les gaz, goudrons vaporisés ou huiles et résidus de charbon solide
- Gazéification ou oxydation du charbon solide, goudrons et gaz de pyrolyse.

Au niveau du stade du séchage, l'eau s'évapore utilisant généralement la chaleur générée dans les étapes suivantes. Commençant autour de 250 °C, la biomasse séchée subit des réactions de pyrolyse pour générer des composés volatiles et du charbon, lesquels sont l'objet des réactions d'oxydation et de réduction. L'oxydation des composés volatiles consomme tout l'oxygène, laissant la vapeur et le CO₂ oxyder le charbon et libérer un mélange de H₂ et CO [11].

Hirano et al [14] ont travaillé sur la gazéification continue des microalgues de type *Spirulina*. Les microalgues ont été partiellement oxydées aux températures de 850 °C, de 950 °C, et de 1000 °C, et la composition du gaz produit a été déterminée afin d'évaluer le rendement théorique du méthanol produit à partir du gaz de synthèse (H₂ et CO). La composition du gaz dépend de la température. La gazéification à 1000 °C a donné le rendement théorique le plus élevé (0,64 g de méthanol pour 1 g de biomasse). Basé sur ce rendement, le besoin en énergie pour tout le processus, comprenant la production microalgale de biomasse et la conversion en méthanol a été déterminé. Le bilan énergétique, qui a été défini comme le rapport de l'énergie du méthanol produit sur toute l'énergie nécessaire, était 1,1, qui indique que ce processus était plausible comme source d'énergie. La plupart de l'énergie exigée, presque quatre-cinquièmes, a été utilisé pour la production de la biomasse microalgale (culture et concentration), suggérant qu'une production plus efficace de microalgues pourrait considérablement améliorer le bilan énergétique [14].

Le schéma suivant indique les étapes de production puis la conversion en méthanol de la biomasse vmicroalgale algale.

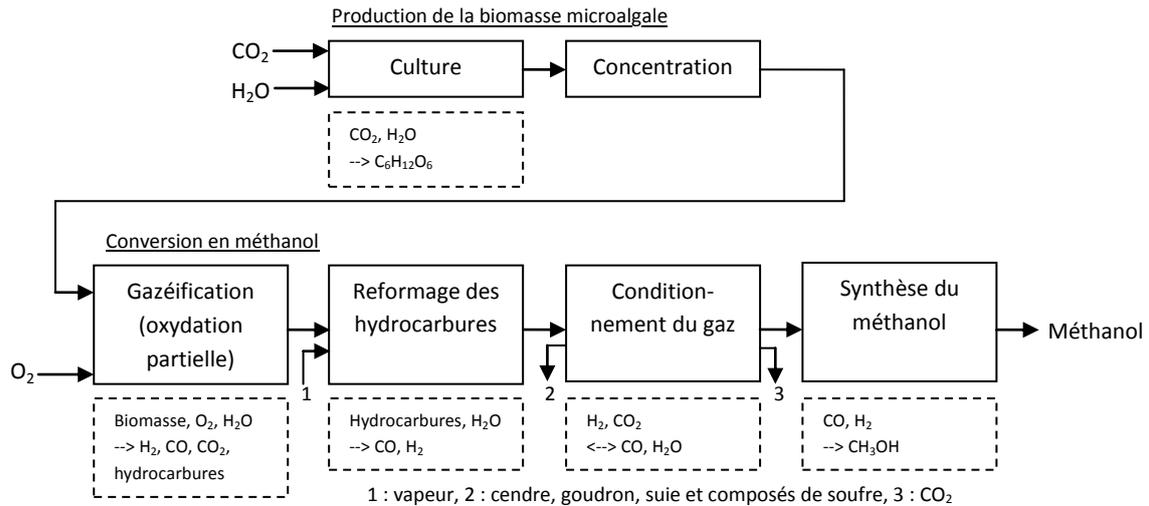


Fig. 2 : Processus de production des microalgues et conversion en méthanol via gazéification

Une autre forme de gazéification destinée à la biomasse contenant un taux élevé d'humidité, est la gazéification catalytique à basse température. Pour ce type de gazéification, Minowa et al [12] ont rapporté que la microalgue, *Chlorella vulgaris*, pouvait se développer dans la solution récupérée de la gazéification catalytique à basse température, dans laquelle un gaz carburant riche de méthane est obtenu. Tout l'azote de la microalgue est converti en ammoniac pendant la gazéification, et la solution récupérée, dans laquelle l'ammoniac est dissoute, pourrait être utilisée comme nutriment. La réaction se déroule dans un autoclave de 120 cm^3 , à température de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ et 18 MPa en pression, utilisant le nickel comme catalyseur. Le résultat de l'évaluation énergétique a indiqué que le système microalgale innovant pour la production énergétique avec le recyclage d'azote pourrait être créé [12].

Le tableau suivant montre la production du gaz sur la base rendement de conversion du carbone et la composition du gaz à différentes quantités de catalyseur.

Tab. 2 : Gazéification du *Chlorella vulgaris*.

	Quantité de catalyseur (g)	Conversion du carbone en gaz (%)	Composition du gaz (vol %)			
			CH_4	H_2	CO_2	Autres
Essai 1	5	35,0	15,6	34,9	46,2	3,3
Essai 2	10	62,0	27,0	25,5	43,5	4,0
Essai 3	15	70,1	37,5	10,0	48,8	3,7
Equilibre	Calcul	100	49,7	5,9	44,4	-

2.1.2. La pyrolyse

La pyrolyse utilise la chaleur et l'atmosphère sans-oxygène pour convertir la partie organique de la biomasse vers un mélange de charbon et des gaz volatiles, contenant à la fois les gaz non-condensables et les goudrons condensables (hydrocarbures oxygénés), qui forment l'huile pyrolytique combustible ou la bio-huile [3][11]. La pyrolyse est toujours la première étape des processus de combustion et de gazéification [4] elle commence à la température $350\text{-}550 \text{ }^\circ\text{C}$ et continue jusqu'à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ [2]. La température et le temps de résidence surtout des vapeurs sont deux

facteurs déterminants pour savoir le type du produit qui prédomine : charbon, bio-huile ou gaz (tab.3) [4] [9].

Tab. 3 : Production typique obtenu par différents modes de pyrolyse

Mode de pyrolyse	Conditions	Liquide (%)	Charbon (%)	Gaz (%)
Pyrolyse rapide	Basse température, temps de séjour court particulièrement la vapeur	75	12	13
Carbonisation	Basse température, très long temps de séjour	30	35	35
Gazéification	Haute température, long temps de séjour	5	10	85

Le processus de pyrolyse se fait en trois modes [2] :

- Pyrolyse lente : taux de chauffage (5-7 K/min), le produit prédominant est le charbon
- Pyrolyse rapide : taux de chauffage environ (300 K/min), le produit prédominant est la bio-huile
- Pyrolyse flash : taux de chauffage très grand, temps de séjour en quelques secondes, qui nécessite une configuration précise des réacteurs plus évoluée que les deux premiers.

Dans ce travail, on s'intéresse à la pyrolyse rapide. Par rapport à la pyrolyse traditionnelle, la pyrolyse rapide est un processus avancé, avec un contrôle des paramètres rigoureux, pour avoir une production élevée en bio-huile. Elle est plus performante avec des réacteurs à lit fluidisé, car ils offrent des taux de chauffages élevés, une volatilisation rapide, un simple contrôle et une collecte des produits facile etc. [2]. Dans la pyrolyse rapide la biomasse se décompose pour générer surtout des vapeurs et des aérosols et un peu de charbon. Après refroidissement et condensation, un liquide marron est formé, emmagasinant la moitié du pouvoir calorifique des fiouls conventionnels [4].

Miao et al [9] ont étudié la pyrolyse rapide. Ils ont effectué des tests de pyrolyse rapide sur des microalgues dans un réacteur à lit fluidisé. L'expérience se fait à une température de 500 °C, avec taux de chauffage de 600 °C/s, et en utilisant N₂ comme gaz de balayage avec un débit de 0,4 m³.h⁻¹. Le temps de résidence de la vapeur est de 2-3 s. Contrairement aux études ultérieures effectuées sur les microalgues traitées par la pyrolyse lente dans l'autoclave, des quantités considérables de bio-huile de haute qualité sont directement produites par le traitement continu de 4 g/min de microalgues [9].

Le rendement du liquide produit par la pyrolyse rapide est de 18 et 24 % pour *Chorella protothecoides* et *Microcystis aeruginosa* respectivement. Les fractions saturées et polaires de la bio-huile issue des microalgues sont 1,14 % et 31,17 % en moyenne, supérieure à celles issues du bois. L'analyse de chromatographie en phase gazeuse effectuée sur la bio-huile révèle une distribution de chaînes saturées d'alcane similaire à celles du carburant diesel. La bio-huile est caractérisée par une faible teneur en oxygène avec un pouvoir calorifique supérieur de 29 MJ/kg. La figure suivante (fig. 3) montre le pourcentage des gaz, charbon et bio-huile des microalgues *Chlorella protothecoides* et *Microcystis aeruginosa* à la température de 500 °C [9].

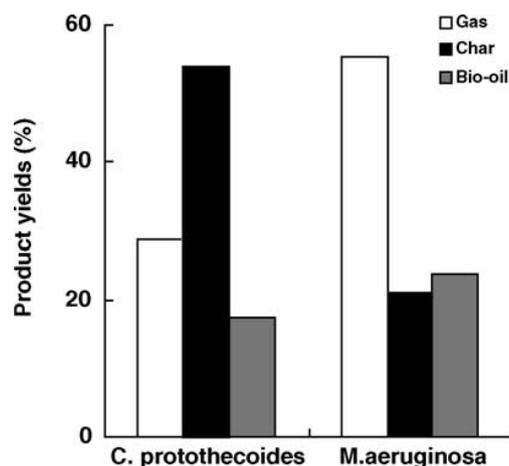


Fig. 3 : Produits de pyrolyse rapide pour les deux microalgues

Le tableau suivant (tab. 4) illustre la comparaison des propriétés typiques de fioul et la bio-huile issue de la pyrolyse rapide de bois et microalgues [9].

Tab. 4 : Comparaison des propriétés typique de fioul et la bio-huile issue de la pyrolyse rapide de bois et microalgues

Propriétés	Valeur typique		
	Bio-huile		Fioul
	Bois	Microalgues	
C	56,4 (%)	61,52 (%)	83-87 (%)
H	6,2 (%)	8,5 (%)	10-14 (%)
O	37,3 (%)	20,19 (%)	0,05-1,5 (%)
N	0,1 (%)	9,79 (%)	0,01-0,7
S	N.D ^a	N.D	0,05-5 (%)
Densité	1,2 kg/l	1,16 kg/l	0,75-1 kg/l
Viscosité (Pa.s)	0,04-0,2 (à 40 °C)	0,1 (à 40 °C)	2-1000 (dépend de la température, densité et composition etc.)
PCS	21 MJ/kg	29 MJ/kg	42 MJ/kg
Stabilité	Pas si stable que le fioul	Pas si stable que le fioul, mais plus stable que la bio-huile issue du bois	^a ND : non déterminé

2.1.3. La liquéfaction thermochimique

La liquéfaction thermochimique convertit la biomasse vers des huiles plus légères (bio-huile), elle se déroule à une très grande pression (5-20 MPa) et typiquement a lieu à basse température (250-350 °C) avec l'utilisation d'un catalyseur [2][5][11]. La liquéfaction thermochimique a l'avantage de traiter du matériau liquide (contenant plus de 60 % d'eau) comparée avec la combustion directe, la gazéification et la pyrolyse. Elle ne nécessite pas de séchage. En revanche, l'utilisation d'un catalyseur peut être très bénéfique pour l'amélioration du rendement de la bio-huile (généralement Na₂CO₃) [13].

Tab. 5 : Comparaison entre la liquéfaction thermochimique et la pyrolyse [5]

Processus	Température (K)	Pression (MPa)	Séchage
Liquéfaction	525-600	5-20	N'est pas nécessaire
Pyrolyse	650-800	0,1-0,5	Nécessaire

Sawayama et al [13] ont rapporté dans un article —Possibility of renewable energy production and CO₂ mitigation by thermochemical liquefaction of microalgae— le bilan énergétique du procédé de production de combustible liquide à partir de microalgue en utilisant la liquéfaction thermochimique.

Le rendement de combustible liquide produit à partir *Botryococcus braunii* (64 %) et son pouvoir calorifique inférieur –PCI– (45,9 MJ/kg) était plus élevé comparés à ceux de *Dunaliella tertiolecta*. Les cellules de *B. braunii* contiennent des quantités plus faibles d’azote et de phosphate que *D. tertiolecta*. L’énergie utilisée pour la culture de *B. braunii* était également plus petite que celle de *D. tertiolecta*. En se basant sur le principe de consommer moins d’énergie pour produire le meilleur rendement en bio-huile et en PCI, il est plus intéressant d’utiliser le processus de liquéfaction de *B. braunii* pour produire de l’énergie. La comparaison de la *Botryococcus braunii* avec des biomasses terrestres, déchets solides et déchets de la cuisine basée sur des ratios de consommation d’énergie (ECR 1, ECR 2), révèle un meilleur rendement, un PCI supérieur et des ratios optimaux pour cette microalgue (tab. 6) [13].

Tab. 6 : Huile récupérée et ratio d’énergie consommée dans le processus de liquéfaction thermochimique de biomasse et déchets

	Température (°C)	Temps (h)	Catalyseur (Na ₂ CO ₃ , pd %)	Débit de bio- huile (pd %)	PCI (MJ/kg)	Viscosité (mPa)	ECR 1 ^a
<i>B. braunii</i>	300	1	5	64	45,9	64	0,15
<i>D. tertiolecta</i>	300	1	5	42	34,9	2700	0,34
Chêne japonaise	300	0,5	2	48	23	N.D	0,56
Ecorce du pin	300	0,5	2	22	26,8	N.D	1,09
Boue d’épuration	300	0	0	49	31,7	80-900	0,34
Orge	300	0	2,5	38	33,9	27000	0,44
Déchets de cuisine	340	0,5	4	28	33,9	53000	1,51

^a ratio de consommation d’énergie = énergie pour liquéfaction/énergie de la bio-huile produite

2.2. Processus biochimique

Il existe plusieurs processus de conversion biochimique avec des technologies établies. Le traitement des matières organiques utilisant la technologie biologique est dominé par la digestion anaérobie, avec production à grande échelle de biogaz combustible [5][7][11]. Un autre processus, étudié à l’échelle laboratoire, utilise les microorganismes photosynthétiques, comme les algues et les processus fermentatifs pour la production du bio-hydrogène. Il existe également, la production biologique du méthanol à travers la conversion enzymatique du gaz carbonique et du méthane ; les deux sont produits par la digestion anaérobie [11]. Un autre procédé plus connu est la fermentation alcoolique, qui utilise les végétaux qui contiennent le sucre comme : cane à sucre, le blé et autres céréales, betterave à sucre etc. pour produire de l’éthanol par la voie biologique [5].

La digestion anaérobie entraîne la destruction des matières organiques complexes, et produit du biogaz, majoritairement CH₄, et le CO₂, par un consortium de microorganismes [5][11]. Le processus se déroule en trois étapes –hydrolyse, fermentation et méthanogénèse–. Durant l’hydrolyse les composés complexes sont réduits en composés solubles. Ainsi, ils sont aisément disponibles pour les bactéries fermentatives (acidogénèse et acétogénèse) pour les convertir en alcools, acide acétique, et autres acides gras volatiles (VFA –Volatile Fatty Acids–) et gaz contenant H₂ et CO₂. Ces produits intermédiaires sont métabolisés principalement en CH₄ (60-70 %), CO₂ (30-40 %), et d’autres gaz par méthanogénèse. Le taux de production du biogaz est très sensible au changement en alimentation, pH, température, taux de chargement organique et le temps de rétention hydraulique. Ces paramètres doivent être contrôlés afin de maximiser la production en biogaz [7] [11]. Le digestat peut être valorisé, en utilisant un séparateur solide-liquide, la fraction liquide est utilisée comme fertilisant. Le solide est composté pour le stabiliser et le convertir vers des produits utiles (fig. 4) [11].

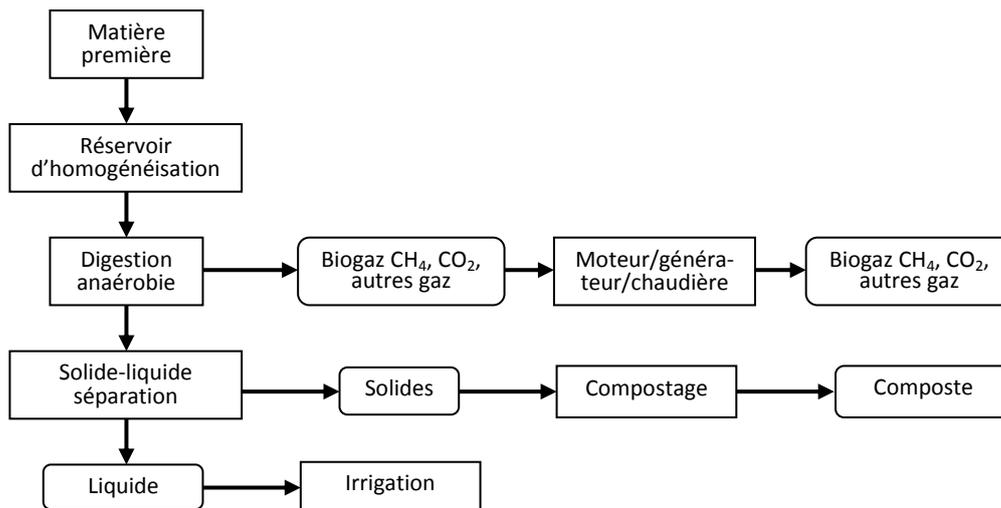


Fig. 4 : Diagramme de processus de digestion anaérobie et l'achèvement des produits

La digestion anaérobie de *Macrocystis pyrifera*, *Durvillea Antarctica* et leur mélange 1:1 (pd/pd) a été étudiée par V-Fernández et al [7]. Le processus est évalué dans un système de digestion anaérobie à deux étages, qui consiste en un réacteur batch (ASBR) et réacteur à écoulement piston flux ascendant (UAF). Le résultat révèle que 70 % du biogaz produit dans le système était généré dans le réacteur UAF, et les deux espèces avaient la même production en biogaz 180,4 ($\pm 1,5$) ml/g solide/j, avec une concentration en méthane d'environ 65 % [7]. La séparation physique des phases anaérobie était très bénéfique, conduisant à l'amélioration de la dégradation de la matière organique, l'augmentation de la production en biogaz, et un meilleur contrôle des conditions opératoires [7] [15]. La séparation physique se fait en deux phases, phase 1 (hydrolytique et acétogénèse), phase 2 (méthanogénèse) (fig. 5) [7].

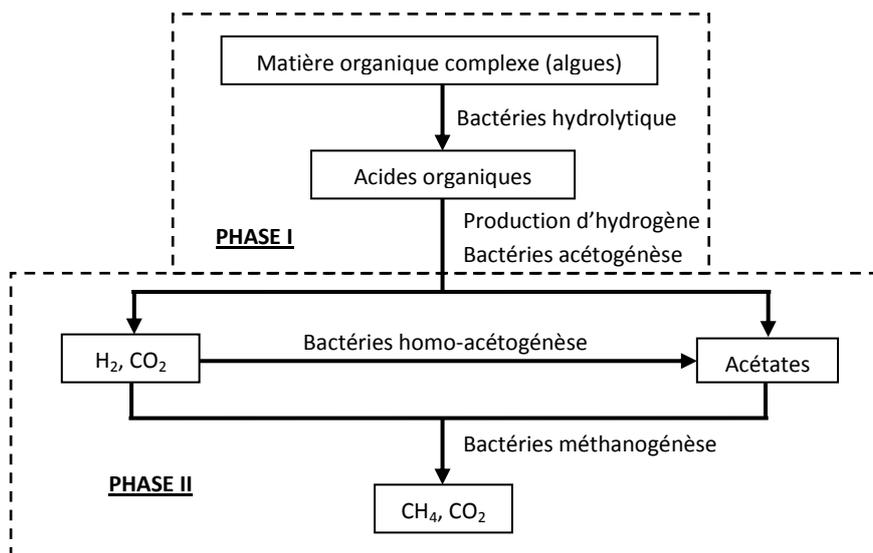


Fig. 5 : Processus de production de biogaz

Un article de Yokoyama et al [6], discute de l'utilisation de la biomasse marine comme ressource énergétique au Japon. Il propose un système d'énergie à partir de la biomasse marine au Japon se basant sur la culture d'algue (*Laminaria japonica*) dans les fermes marines (offshore), pour la production de biogaz par l'intermédiaire de la digestion anaérobie, et de la production d'électricité

par pile à combustible depuis le biogaz produit (fig. 6). Il estime la quantité d'énergie produite, le potentiel d'approvisionnement en énergie, et la réduction en CO₂ au Japon sur la base du système proposé. Ils ont trouvé que la production d'énergie annuelle est de 1,02×10⁹ kWh/an à neuf emplacements disponibles. La réduction totale de CO₂ est de 1,04×10⁶ tonnes par an aux neuf emplacements. Cependant, l'émission de CO₂ pour la construction des équipements appropriés n'est pas prise en considération dans cet article. La réduction estimée de CO₂ est équivalente environ à 0.9 % de la réduction exigée par an pour le Japon dans le cadre du protocole de Kyoto. Un groupe électrogène de pile à combustible a été installé et l'extraction des sous-produits a été éliminée malgré son avantage économique [6].

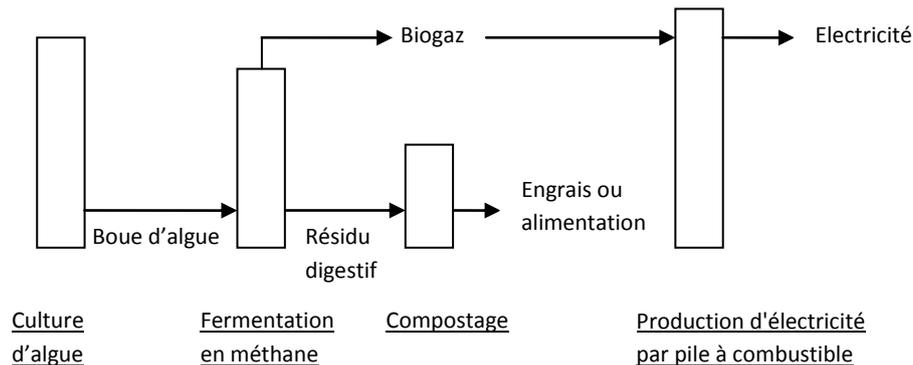


Fig. 6 : Schéma du processus de production d'énergie (système proposé dans [6])

D'autres études plus anciennes, réalisées dans les années 80 par R. Samson et A. LeDuy [16,17] sur l'algue bleue-verte *Spirulina maxima*. Ils ont étudié l'effet du rapport C/N et la composition chimique des algues sur le procédé de digestion. Ils ont trouvé que la production du méthane peut être inhibé par l'accumulation des acides propionique et butyrique, le système se déstabilise, les bactéries méthanogénèse sont complètement inhibées [16,17].

3. Aspect économique et environnemental

L'énergie à partir de la biomasse, basée sur l'aquaculture et la sylviculture de courte rotation peut contribuer significativement aux objectifs du protocole de Kyoto, pour la réduction des émissions des gaz à effet de serre, et les problèmes liés au changement climatique [4]. La production du fioul à partir des organismes photosynthétique est un procédé renouvelable utilisant l'énergie solaire, et en gros un procédé à carbone-neutre ; donc, la biomasse est une ressource très prometteuse [13].

Il y a des défis concernant la récolte de la biomasse microalgale dans une marge de coût économiquement faisable, ainsi de trouver des méthodes plus efficaces pour la séparation, la collecte et l'épuration des produits énergétiques (bio-huile et gaz), pour la conception et la réalisation des installations commerciales à grande échelle pour la valorisation des microalgues et pour réduire le coût de production de fioul. Cependant, comme une ressource optimale des fiouls renouvelables, les microalgues peuvent jouer un rôle très important dans la fourniture d'énergie dans le futur [9].

L'efficacité des algues à fixer le CO₂ était rapportée de très variables valeurs, la plus petite était de 0,26 mg CO₂/m³.h [11][18] et la plus grande est 1,33 mg CO₂/m³.h [11][19]. La capacité des algues d'enlever le CO₂ comme traitement biologique des gaz de combustion était rapporté plusieurs fois

[11]. La figure suivante (fig. 7) montre le flux d'énergie et du carbone dans une centrale thermique qui marche au charbon, après l'intégration du bio-huile issu du *B.braunii*, générée après traitement par la liquéfaction thermo-chimique. La station thermique de 100 MW, une partie de charbon est remplacé par le combustible liquide produit à partir *B.braunii*, la quantité réduite de CO₂ pourrait être de 1,5x10⁵ t/an [13].

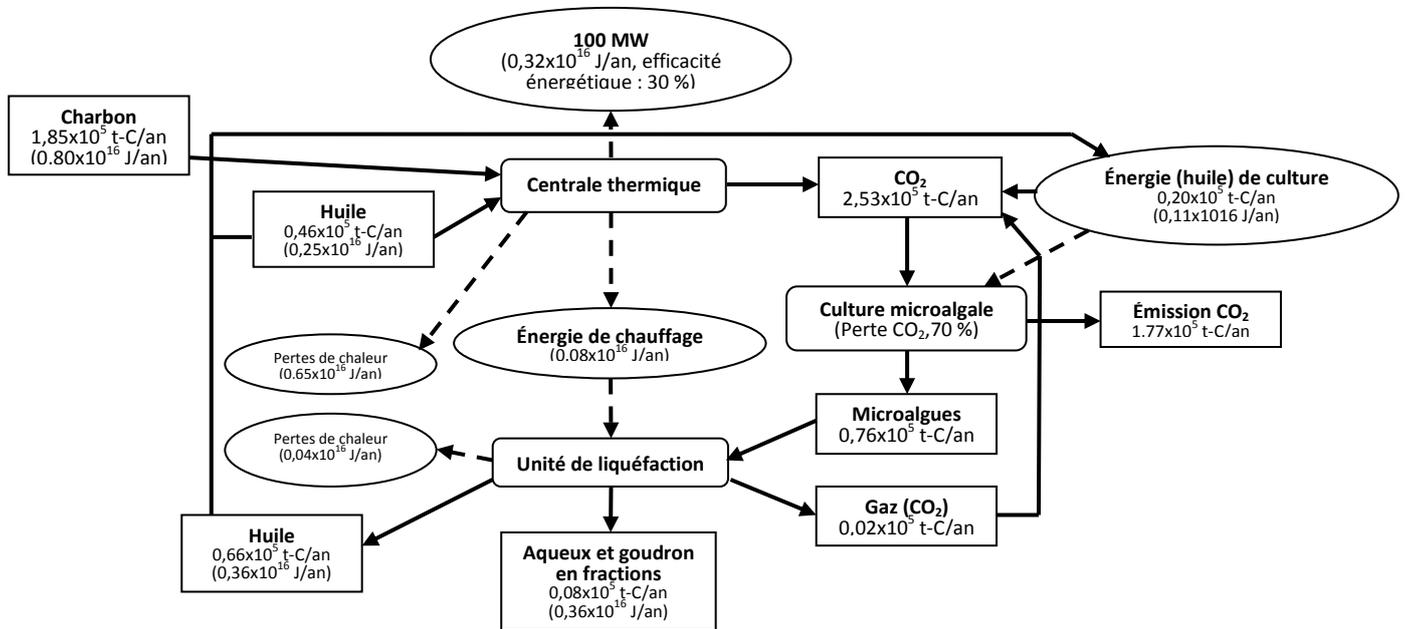


Fig. 7 : Flux de carbone et d'énergie d'une centrale thermique marchant au charbon et à bio-huile issue de *B.braunii* [13]

Bilans énergétiques

1. Introduction

Les processus considérés dans ce travail sont trois procédés thermochimiques et un procédé biochimique :

- Gazéification
- Pyrolyse rapide
- Liquéfaction thermochimique
- Méthanisation (digestion anaérobie)

Pour chaque biomasse utilisée comme substrat de traitement par les quatre procédés on doit faire des analyses préliminaires :

- Analyse de composition élémentaire (CHNO et S). Les plus importants sont le C, H et O, d'où on peut calculer le PCI de la matière première à partir de la formule de Dulong [20][21].
- Le taux d'humidité dans la biomasse
- La quantité des cendres

Formule de Dulong : $Q \text{ (J/kg)} = 338,3[C] + 1442([H] - [O]/8)$ (1)

Les bilans énergétiques des quatre procédés sont établis sur des installations déjà existantes, soit à l'échelle laboratoire, ou à grande échelle. Les bilans sont réalisés en faisant référence au premier principe de la thermodynamique, sous sa forme enthalpique. Des bilans de matières sont nécessaires comme étape préliminaire [20][22].

2. La gazéification

La gazéification étagée utilise deux réacteurs, l'un pour le séchage/pyrolyse et l'autre pour la combustion/réduction. L'Université de Technologie Danoise de DTU teste depuis 2002 un prototype de ce type (fig. 8). Il a déjà fonctionné plus de 2500 heures avec des résultats très probants. Son rendement élevé, proche du rendement théorique maximal de 93 %, son rendement électrique net de 25 % et son taux de goudron quasi-nul sont des atouts considérables. Il ajoute en effet aux avantages de la gorge des gazogènes traditionnels les bénéfices de la séparation pyrolyse/oxydation. Cette dernière permet le dégagement dans la zone de pyrolyse de tous les goudrons de la biomasse, qui passent donc obligatoirement par la zone très chaude d'oxydation puis par le lit de coke. Le craquage primaire des goudrons qui en résulte, outre l'élimination d'un polluant, améliore la composition du gaz final et en augmente la quantité produite [23-24].

On considère que la biomasse entrante est la microalgue *Spirulina*, qui possède un pouvoir calorifique inférieur de 16,14 MJ/kg et un taux d'humidité de 80 %. La composition des gaz et des autres produits utilisés pour le calcul du bilan du procédé de la gazéification sont celle réalisés sur des coupons de bois (thèse doctorat de L. Gérun [24]) sur un gazogène installé à l'Ecole des Mines de Nantes inspiré du gazogène Viking [23].

2.1. Equipements

Gazogène à deux étages contenant :

- Unité de pyrolyse chauffée extérieurement
- Zone d'oxydation partielle
- Préchauffeur d'air et de vapeur
- Alimentation et un lit allongeur de biomasse sur grille mouvante

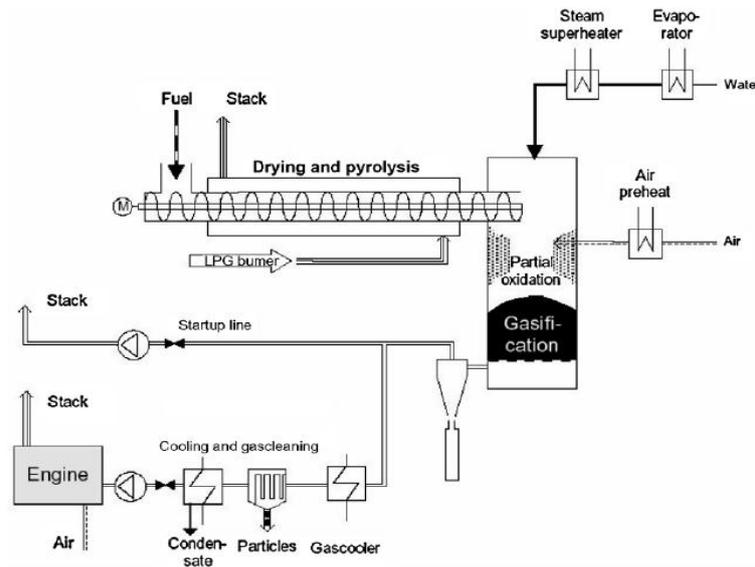


Fig. 8 : Diagramme du système de gazéification à deux étages –gazogène Viking (Henriksen 2003) –

2.2. Conditions opératoires

Débit de biomasse : 24,8 kg/h

Températures : $T_0 = 25\text{ °C}$, $T_{\text{après pyrolyse}} = 600\text{ °C}$

Air (débit = 5 kg/h, $T = 450\text{ °C}$), vapeur (débit = 1,4 kg/h, $T = 600\text{ °C}$)

Oxydation partielle ($T = 1100\text{ °C}$), produits de gazéification ($T = 750\text{ °C}$) [24].

2.3. Mesures et analyses

- PCI (calorimètre) du gaz sortant
- Quantité de gaz sortant : gazomètre
- Composition du gaz : CPG, GC-MS, avec détecteur TCD

Les colonnes utilisées :

- Molecular sieve 5A 60/80 (GL science) pour N_2 , O_2 , H_2 et CO
- Active carbon 60/80 (GL science) pour CO_2 et CH_4

- Active alumina 60/80 (GL science) pour C₂- et C₃- hydrocarbons [14].

2.4. Bilan d'énergie

Puisque la gazéification est un procédé qui traite la biomasse sèche, donc on doit prendre en compte l'énergie fournie pour le séchage, surtout pour les biomasses très humide, à savoir les algues.

13

$\dot{m}_{\text{séchage}}$: Débit massique du fioul nécessaire pour le séchage de la biomasse

$x_{\text{humidité}}$: Taux massique d'humidité, i : in, o : out

X_i^j , i : constituant, j : l'étape

Phase séchage-pyrolyse

$$\dot{m}_{\text{séchage}} \cdot PCI_{\text{fuel}} = \dot{m}_{\text{biomasse}} (x_{\text{humidité}} \cdot c_{p \text{ eau}} \cdot \Delta T + x_{\text{humidité}} \cdot L_v)$$

$$\sum h_i^1 = \sum h_o^1$$

$$\sum h_i^1 = \dot{m}_{\text{fuel}} (PCI_{\text{fuel}} + c_{p \text{ fuel}} \Delta T)$$

$$\sum h_o^1 = h_{\text{gaz}}^1 + h_{\text{échap}}^1 + h_{\text{char}}^1 + h_{\text{tar}}^1 + h_{\text{pertes}}^1$$

$$h_{\text{gaz}}^1 = \dot{m}_{\text{gaz}}^1 [x_{\text{CO}}^1 \cdot (c_{p \text{ CO}} \cdot \Delta T + PCI_{\text{CO}}) + x_{\text{CH}_4}^1 \cdot (c_{p \text{ CH}_4} \cdot \Delta T + PCI_{\text{CH}_4}) + x_{\text{CO}_2}^1 \cdot c_{p \text{ CO}_2} \cdot \Delta T + x_{\text{H}_2\text{O}}^1 \cdot c_{p \text{ H}_2\text{O}} \cdot \Delta T + x_{\text{H}_2}^1 \cdot (c_{p \text{ H}_2} \cdot \Delta T + PCI_{\text{H}_2})]$$

$$h_{\text{char}}^1 = \dot{m}_{\text{char}}^1 \cdot c_{p \text{ char}} \cdot \Delta T$$

$$h_{\text{tar}}^1 = \dot{m}_{\text{tar}}^1 \cdot c_{p \text{ tar}} \cdot \Delta T$$

$$\begin{aligned} \dot{m}_{\text{fuel}} (PCI_{\text{fuel}} + c_{p \text{ fuel}} \Delta T) = & \dot{m}_{\text{gaz}}^1 [x_{\text{CO}}^1 \cdot (c_{p \text{ CO}} \cdot \Delta T + PCI_{\text{CO}}) + x_{\text{CH}_4}^1 \cdot (c_{p \text{ CH}_4} \cdot \Delta T + PCI_{\text{CH}_4}) + \\ & x_{\text{CO}_2}^1 \cdot c_{p \text{ CO}_2} \cdot \Delta T + x_{\text{H}_2\text{O}}^1 \cdot c_{p \text{ H}_2\text{O}} \cdot \Delta T + x_{\text{H}_2}^1 \cdot (c_{p \text{ H}_2} \cdot \Delta T + PCI_{\text{H}_2})] + \dot{m}_{\text{char}}^1 \cdot c_{p \text{ char}} \cdot \Delta T + \\ & \dot{m}_{\text{tar}}^1 \cdot c_{p \text{ tar}} \cdot \Delta T + h_{\text{pertes}}^1 \\ & \dots \quad (2) \end{aligned}$$

Application numérique :

Séchage :

$$PCI_{\text{gazole}} = 43,29 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}, x_{\text{humidité}} = 0,8, \text{débit}_{\text{biomasse humide}} = 24,8 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1},$$

$$\text{débit}_{\text{biomasse sèche}} = 4,96 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}, L_{v \text{ eau}} = 2256 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

$$\text{Résultats :} \quad \dot{m}_{\text{séchage}} = 1,178 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \quad h_{\text{séchage}} = 14,16 \text{ kW}$$

Pyrolyse :

$$C_{p \text{ fuel}} = 2,22 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}, \text{débit}_{\text{fuel}} = 5 \text{ kg/h}$$

Pour le calcul des c_p en fonction des températures des constituants on utilise les formules suivantes [25] :

- On considère le coke comme du graphite : C_p
 $c_{p \text{ graphite}} \text{ (cal/mol.K)} = 2,673 + 0,002617.T - 116900/T^2$
- On considère les goudrons comme du phénol :
 $C_{p \text{ phénol}} \text{ (cal/mol.K)} = C1 + C2.[(C3/T)/\text{SINH}(C3/T)]^2 + C4.[(C5/T)/\text{COSH}(C5/T)]^2$
- Pour les gaz : $c_{p \text{ gaz}} \text{ (kJ/kmol.K)} : a-1/T + a0 + a1.T + a2.T^2$, et chaque gaz a ces propres constantes : $a-1, a0, a1$ et $a2$.

Les suppositions précédentes sont valables pour tous les procédés.

14

Les pourcentages massiques des constituants sont donnés sur le tableau suivant :

Tab. 7 : pourcentages massiques des produits de séchage/pyrolyse

Constituants Pourcentage massique (%)	Coke (char)	Goudrons (tar)	H ₂ O	Gaz secs (39 %)			
				H ₂	CH ₄	CO	CO ₂
	27	12	22	0,65	13,7	48,77	36,91

Résultats :

$$\sum h_i^1 = 82,357 \text{ kW}$$

$$h_{\text{gaz}}^1 = 7,65 \text{ kW} \quad h_{\text{char}}^1 = 9,658 \text{ kW} \quad h_{\text{tar}}^1 = 0,224 \text{ kW}$$

$h_{\text{pertes}}^1 = 64,826 \text{ kW}$, l'enthalpie des pertes englobe les pertes thermiques ainsi que la chaleur nécessaire pour le séchage et pour les réactions de pyrolyse endothermiques.

Phase oxydation partielle

$$\sum h_i^2 = \sum h_o^2$$

$$\sum h_i^2 = h_{\text{vap}} + h_{\text{air}} + (\Delta h_i^1 - h_{\text{pertes}}^1 - h_{\text{échapp}}^1)$$

$$\sum h_i^2 = \dot{m}_{\text{vap}} \cdot c_{p \text{ vap}} \cdot \Delta T + \dot{m}_{\text{air}} \cdot c_{p \text{ air}} \cdot \Delta T + (\Delta h_i^1 - h_{\text{pertes}}^1 - h_{\text{échapp}}^1)$$

$$\sum h_o^2 = h_{\text{gaz}}^2 + h_{\text{char}}^2 + h_{\text{tar}}^2 + h_{\text{pertes}}^2$$

$$h_{\text{gaz}}^2 = \dot{m}_{\text{gaz}}^2 [x^2_{\text{CO}} \cdot (c_{p \text{ CO}} \cdot \Delta T + PCI_{\text{CO}}) + x^2_{\text{CH}_4} \cdot (c_{p \text{ CH}_4} \cdot \Delta T + PCI_{\text{CH}_4}) + x^2_{\text{CO}_2} \cdot c_{p \text{ CO}_2} \cdot \Delta T + x^2_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{p \text{ H}_2\text{O}} \cdot \Delta T + x^2_{\text{H}_2} \cdot (c_{p \text{ H}_2} \cdot \Delta T + PCI_{\text{H}_2})]$$

$$h_{\text{char}}^2 = \dot{m}_{\text{char}}^2 \cdot c_{p \text{ char}} \cdot \Delta T$$

$$h_{\text{tar}}^2 = \dot{m}_{\text{tar}}^2 \cdot c_{p \text{ tar}} \cdot \Delta T$$

$$\dot{m}_{\text{vap}} \cdot c_{p \text{ vap}} \cdot \Delta T + \dot{m}_{\text{air}} \cdot c_{p \text{ air}} \cdot \Delta T + (\Delta h_i^1 - h_{\text{pertes}}^1 - h_{\text{échapp}}^1) = \dot{m}_{\text{gaz}}^2 [x^2_{\text{CO}} \cdot (c_{p \text{ CO}} \cdot \Delta T + PCI_{\text{CO}}) + x^2_{\text{CH}_4} \cdot (c_{p \text{ CH}_4} \cdot \Delta T + PCI_{\text{CH}_4}) + x^2_{\text{CO}_2} \cdot c_{p \text{ CO}_2} \cdot \Delta T + x^2_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{p \text{ H}_2\text{O}} \cdot \Delta T + x^2_{\text{H}_2} \cdot (c_{p \text{ H}_2} \cdot \Delta T + PCI_{\text{H}_2})] + \dot{m}_{\text{char}}^2 \cdot c_{p \text{ char}} \cdot \Delta T + \dot{m}_{\text{tar}}^2 \cdot c_{p \text{ tar}} \cdot \Delta T + h_{\text{pertes}}^2$$

..... (3)

Application numérique :

La composition des produits après l'étape d'oxydation partielle est illustrée sur le tableau suivant (tab. 8).

Tab. 8 : pourcentages massiques des produits d'oxydation partielle

Constituants	Coke (char)	H ₂ O	Gaz secs (56 %)				
			H ₂	CH ₄	N ₂	CO	CO ₂
Pourcentage massique (%)	12	32	0,4	0,4	36,9	24,6	37,7

Résultats :

$$\begin{aligned}
 h_{vap} &= 0,492 \text{ kW} & h_{air} &= 0,637 \text{ kW} & \sum h_i^2 &= 18,66 \text{ kW} \\
 h_{gaz}^2 &= 10,848 \text{ kW} & h_{char}^2 &= 10,346 \text{ kW} & h_{pertes}^2 &= -2,535 \text{ kW}
 \end{aligned}$$

15

L'enthalpie des pertes est négative, cela est due peut être à la nature exothermique de la réaction d'oxydation partielle.

Phase gazéification (réduction)

$$\sum h_i^3 = \sum h_o^3$$

$$\sum h_i^3 = \sum h_o^2 - h_{pertes}^2$$

$$\sum h_o^3 = h_{gaz}^3 + h_{ash}^3 + h_{pertes}^3$$

$$h_{gaz}^3 = \dot{m}_{gaz}^3 (x^3_{CO} \cdot PCI_{CO} + x^3_{CH_4} \cdot PCI_{CH_4} + x^3_{H_2} \cdot PCI_{H_2}) + h_{échap}^3 + h_{refroidissement}^3 + h_{particules}^3 + h_{condensat}^3$$

$$\begin{aligned}
 h_{refroidissement}^3 &= \dot{m}_{gaz}^3 (x^3_{CO} \cdot c_{pCO} \cdot \Delta T + x^3_{CH_4} \cdot c_{pCH_4} \cdot \Delta T + x^3_{CO_2} \cdot c_{pCO_2} \cdot \Delta T + x^3_{H_2O} \cdot c_{pH_2O} \cdot \Delta T \\
 &\quad + x^3_{H_2} \cdot c_{pH_2} \cdot \Delta T)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{m}_{gaz}^2 \cdot [x^2_{CO} \cdot (c_{pCO} \cdot \Delta T + PCI_{CO}) + x^2_{CH_4} \cdot (c_{pCH_4} \cdot \Delta T + PCI_{CH_4}) + x^2_{CO_2} \cdot c_{pCO_2} \cdot \Delta T + \\
 x^2_{H_2O} \cdot c_{pH_2O} \cdot \Delta T + x^2_{H_2} \cdot (c_{pH_2} \cdot \Delta T + PCI_{H_2})] + \dot{m}_{char}^2 \cdot c_{pchar} \cdot \Delta T + \dot{m}_{tar}^2 \cdot c_{ptar} \cdot \Delta T = \\
 \dot{m}_{gaz}^3 (x^3_{CO} \cdot PCI_{CO} + x^3_{CH_4} \cdot PCI_{CH_4} + x^3_{H_2} \cdot PCI_{H_2}) + \dot{m}_{gaz}^3 (x^3_{CO} \cdot c_{pCO} \cdot \Delta T + x^3_{CH_4} \cdot c_{pCH_4} \cdot \Delta T + \\
 x^3_{CO_2} \cdot c_{pCO_2} \cdot \Delta T + x^3_{H_2O} \cdot c_{pH_2O} \cdot \Delta T + x^3_{H_2} \cdot c_{pH_2} \cdot \Delta T) + h_{échap}^3 + h_{particules}^3 + h_{condensat}^3 \\
 \dots (4)
 \end{aligned}$$

Application numérique :

$$PCI_{CO} = 10,09 \text{ MJ/kg}, PCI_{H_2} = 120,9 \text{ MJ/kg}, PCI_{CH_4} = 50,15 \text{ MJ/kg}$$

Tab. 9 : pourcentages massiques des produits de gazéification

Constituants	H ₂ O	Gaz secs (68 %)				
		H ₂	CH ₄	N ₂	CO	CO ₂
Pourcentage massique (%)	32	1,09	1,02	31,15	22,75	43,99

Résultats :

$$\sum h_i^3 = 11,728 \text{ kW}$$

$$h_{\text{gaz}}^3 = 12,637 \text{ kW}$$

$$h_{\text{refroidissement}} = 3,786 \text{ kW}$$

$$h_{\text{pertes}}^3 = -0,909 \text{ kW}$$

Calcul du rendement

$$\text{rendement} = \frac{\text{énergie sortante (gaz + refroidissement)}}{\text{énergie dans la biomasse entrante}}$$

On considère que la chaleur des gaz est récupérée puis réutilisée dans le procédé. La microalgue *Spirulina* possède un PCI de 16,14 MJ/kg.

16

Rendement = 56 %

$$\text{efficacité} = \frac{\text{énergie sortante (gaz + refroidissement)}}{\text{énergie fournie pour le processus}} = 41 \%$$

3. La pyrolyse

La pyrolyse rapide est réalisée sur la microalgue *Microcystis aeruginosa*. Ce type de procédé traite de la biomasse sèche, et de fines particules pour améliorer le transfert de chaleur vers la biomasse, car le temps de séjour est très réduit [2]. Le diagramme du procédé est montré sur la figure suivante (fig. 9) [9].

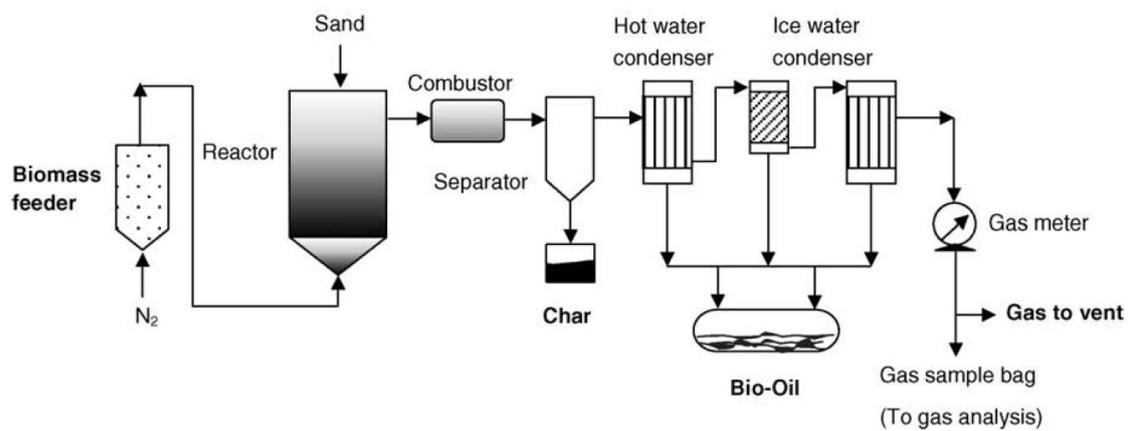


Fig. 9 : Système de pyrolyse rapide à lit fluidisé

3.1. Equipements

- Alimentation en biomasse
- Réacteur à lit fluidisé
- Combusteur
- Séparateur

- Condenseurs et gazomètre

3.2. Conditions opératoires

Cribler les microalgues par les faire passer par une ouverture de 0,18 mm, pour assurer le transfert rapide de chaleur dans le réacteur. 200 g sont sélectionnés :

Débit_{alim} = 4 g.min⁻¹.

T_{pyr} = 500 °C avec un taux de chauffage de 600 °C.s⁻¹

Le gaz de balayage est le N₂, débit = 0,4 m³.h⁻¹

Temps de résidence de vapeur (TRV) = 2-3 s.

3.3. Mesures et analyses

Le liquide produit après condensation dans les réfrigérants contient une phase aqueuse et une phase huileuse.

17

Les analyses effectuées sur l'huile :

- La classe chimique de l'huile est déterminée par la CCM (IATROSCAN MK-5).
- L'huile est fractionnée en utilisant une colonne de chromatographie liquide, et séparée en produits solubles et insolubles (asphaltènes) en n-hexane (30 ml)
- fraction soluble en n-hexane : ajoutée par adsorption sur un support inerte de gel de silice. La colonne est éluée successivement par du n-hexane, du dichlorométhane/n-hexane (2:1) et de l'éthanol pour produire respectivement des aromatiques et des fractions chimiques de classe polaire, saturés
- La fraction saturée est sujet d'analyse en CPG : détecteur FID, CPG HP 5890, gaz vecteur (H₂), colonne (25 m x 0,22 mm i.d.), T = 100 °C 6 °C min⁻¹ jusqu'à 320 °C
- Analyse élémentaire sur la bio-huile
- Mesure de densité et viscosité de la bio-huile.

Analyse sur le gaz : composition sur CPG, et quantité sur gazomètre.

3.4. Bilan d'énergie

Réacteur + combusteur + séparateur

$$\sum h_i^1 = \sum h_o^1$$

$$\sum h_i^1 = \dot{m}_{fuel} \cdot PCI_{fuel}$$

$$\sum h_o^1 = h_{gaz}^1 + h_{char} + h_{pertes}^1$$

$$h_{gaz} = \sum [(\dot{m}_i c_{pi})_{gaz} \cdot \Delta T + \dot{m}_i PCI_i] = \dot{m}_{gaz} \sum x_i (c_{pi} \cdot \Delta T + PCI_i)$$

$$h_{char} = \dot{m}_{char} \cdot c_{p char} \cdot \Delta T$$

h_{pertes}^1 : Pertes dans le réacteur, combusteur et le séparateur.

Le gaz contient la bio-huile en état vapeur et l'échappement (avant passage par les réfrigérants).

$$\dot{m}_{fuel} \cdot PCI_{fuel} = \dot{m}_{gaz} \sum x_i (c_{pi} \cdot \Delta T + PCI_i) + \dot{m}_{char} \cdot c_{p char} \cdot \Delta T + h_{pertes}^1 \quad \dots \quad (5)$$

Condenseurs

$$\sum h_i^2 = \sum h_o^2$$

$$\sum h_i^2 = (\Delta h_i^1 - h_{pertes}^1 - h_{char}) = h_{gaz} = \dot{m}_{gaz} \sum x_i (c_{pi} \cdot \Delta T + PCI_i)$$

$$\sum h_o^2 = h_{bio-huile} + h_{échap} + h_{pertes}^2$$

$$h_{bio-huile} = \dot{m}_{bio-huile} \cdot (PCI_{bio-huile} + c_{p bio-huile} \cdot \Delta T)$$

$$h_{échap} = \dot{m}_{échap} \cdot c_{p échap} \cdot \Delta T$$

$$\dot{m}_{gaz} \sum x_i (c_{pi} \cdot \Delta T + PCI_i) = \dot{m}_{bio-huile} \cdot (PCI_{bio-huile} + c_{p bio-huile} \cdot \Delta T) + \dot{m}_{échap} \cdot c_{p échap} \cdot \Delta T + h_{pertes}^2 \quad \dots \quad (6)$$

18

Résultats

Tab. 10 : Caractéristiques de la bio-huile

Paramètres	Rendement de b-h (%)	PCI (MJ/kg)	Densité (kg/l)	Viscosité (Pa.s)
Valeurs	24	29	1,16	0,10

Calcul du rendement

$$\text{rendement énergétique} = \frac{\text{énergie sortante (bio - huile)}}{\text{énergie dans la biomasse entrante}}$$

Le rendement du produit liquide est de 24 %, alors que le débit de bio-huile est de 0,96 g/min. Le PCI de la microalgue *M. aeruginosa* est de 20 MJ/kg, et de la bio-huile est de 29 MJ/kg.

Rendement énergétique = 115 %

Le pouvoir calorifique inférieur de la bio-huile issue de cette microalgue est nettement supérieur à celle issue du bois (20 MJ/kg). En revanche le rendement de production de bio-huile est faible, donc il est conseillé de mieux contrôler le procédé pour avoir une augmentation de débit de bio-huile. Pour cela il faut maîtriser les paramètres du procédé et surtout : la taille des particules, la température, débit du N₂ (gaz de balayage) et le plus important c'est choisir la biomasse la plus convenable pour ce type de procédé [2].

$$\text{efficacité} = \frac{\text{énergie sortante (bio - huile)}}{\text{énergie fournie pour le processus}} = 85 \%$$

4. La liquéfaction thermochimique

C'est le procédé le plus convenable pour les microalgues parmi les procédés thermochimiques, car il s'applique à des matières à humidité élevé. Il se réalise des températures relativement basses (300-350 °C), en revanche, les pressions sont énormes (5-20 MPa). L'étude énergétique se fait sur l'installation suivante (fig. 10) [26].

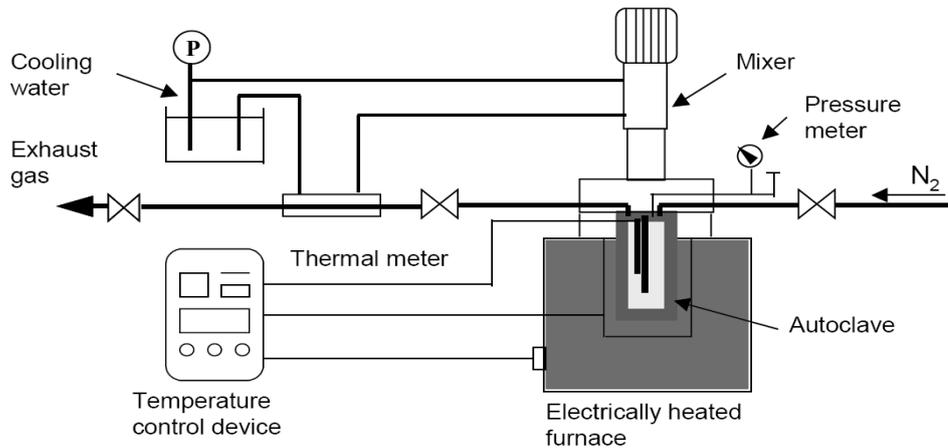


Fig. 10 : Schéma de la liquéfaction thermochimique

4.1. Equipements

- Autoclave
- Fourneau électrique
- Mélangeur et circuit de refroidissement
- Appareil de contrôle de température
- Circuit de maintien de la pression.

4.2. Mode opératoire

Dans le traitement de liquéfaction thermochimique on charge la biomasse et le catalyseur dans l'autoclave. Le N₂ est utilisé pour purger l'air résiduel dans l'autoclave. La pression est à 3 MPa pour éviter la vaporisation de l'eau.

L'autoclave est chauffé à la température désirée. La température est maintenue pendant le temps désiré, ensuite l'autoclave est refroidi jusqu'à la température ambiante. On récupère le gaz produit, et les produits de réaction pour être séparés par la suite.

Conditions de réaction :

- Catalyseur (NaCO₃), dosage de 0 et 5 % (masse)
- Température de réaction : 300 et 340 °C
- Temps de maintien de température : 30 et 60 min
- Pression opérationnel initiale est de 3 MPa et le maximum est de 10-20 MPa pour diminuer l'évaporation de l'eau.

4.3. Séparation et analyse

Séparation :

Après liquéfaction, on laisse refroidir à température ambiante, un mélange liquide est produit, donc pour récupérer la bio-huile on doit réaliser une série d'extractions et filtrations par décantation. Le processus est résumé sur la figure suivante (fig. 11).

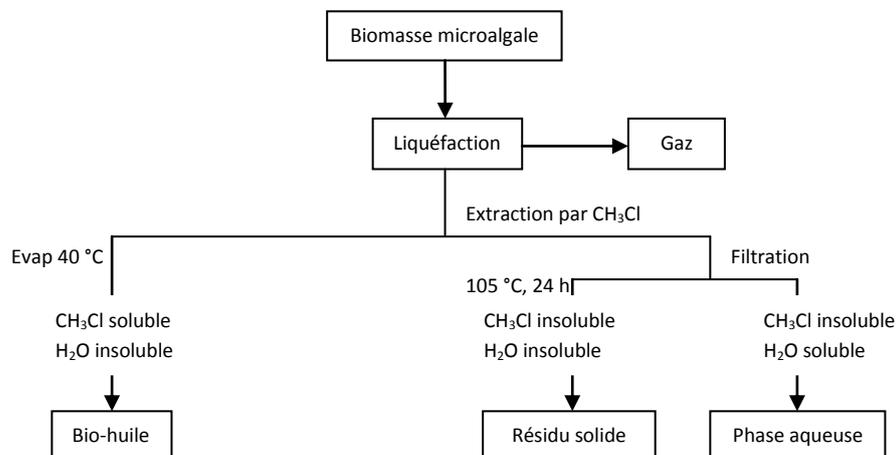


Fig. 11 : Schéma de séparation des phases

Analyses

Analyse sur gaz : Pour le gaz on fait une analyse par CPG.

Analyse sur bio-huile : les composés de l'huile sont séparés par CCM en quatre classes : composés saturés, aromatiques, résines, asphaltes. Les deux premiers sont déterminés par GC-MS. Le pouvoir calorifique de l'huile est déterminé.

Bio-huile et résidu : analyse élémentaire.

4.4. Bilan d'énergie

$$w_t + e + \sum h_i - \sum h_o = 0$$

$$w_t + e + \sum h_i = \sum h_o$$

$$\sum h_i = \dot{m}_{algues} \cdot PCI_{algues}$$

$$\sum h_o = \dot{m}_{bio-huile} \cdot PCI_{bio-huile} + \dot{m}_{gaz} \cdot \sum (x_i \cdot PCI_i)_{gaz} + h_{pertes}$$

$$w_t + e + \dot{m}_{algues} \cdot PCI_{algues} = \dot{m}_{bio-huile} \cdot PCI_{bio-huile} + \dot{m}_{gaz} \cdot \sum (x_i \cdot PCI_i)_{gaz} + h_{pertes} \quad \dots$$

(7)

Généralement le travail technique de l'agitation est négligeable devant les autres énergies dans un bilan énergétique.

Calcul du rendement

$$\text{rendement énergétique} = \frac{\text{énergie sortante (bio - huile)}}{\text{énergie dans la biomasse entrante}}$$

Rendement énergétique = 76 %.

Une température de 340 °C, un temps de 30 min et poids du catalyseur (NaCO₃) étaient les conditions pour lesquels on a obtenu le rendement en bio-huile le plus élevé, parmi les conditions citées plus haut. Le rendement de la bio-huile est de 40 % sur une base organique de la biomasse initiale. Le rendement de la bio-huile et énergétique sont donnés directement sur l'article (Y.F. Yang et al 2004) [26].

21

$$\text{efficacité} = \frac{\text{énergie sortante (bio - huile)}}{\text{énergie fournie pour le processus}} = 57 \%$$

5. Méthanisation

Contrairement aux anciens systèmes, ce procédé de méthanisation est réalisé en deux réacteurs. Le but est de séparer physiquement les phases biochimiques (hydrolyse et méthanogénèse). Le processus est effectué sur des algues très connues, et réputées de leurs rendements élevés en production de biogaz. Le diagramme suivant illustre le processus étudié (fig. 12) [7].

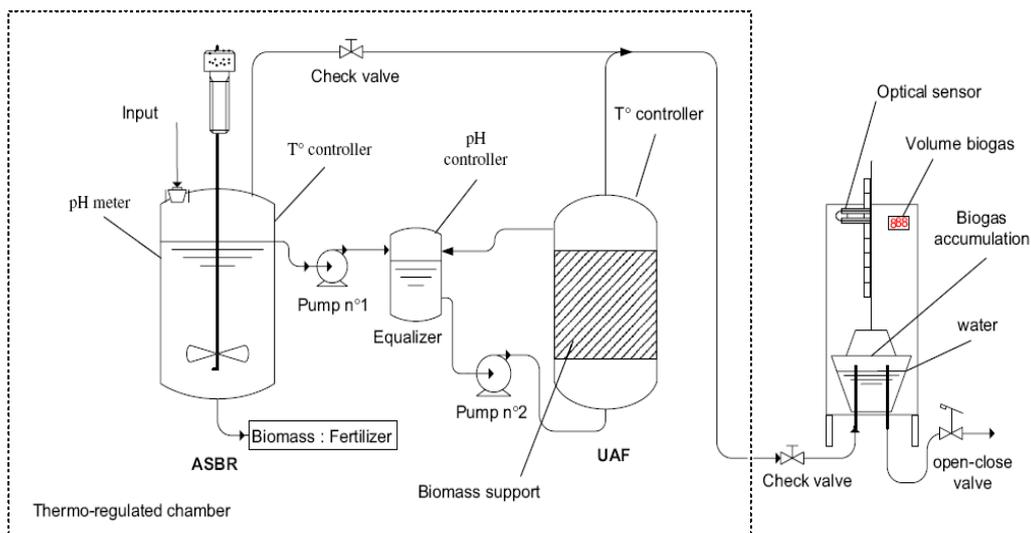


Fig. 12 : Schéma du système de digestion anaérobie à deux phases séparées

5.1. Equipements et conditions opératoires

Un premier bioréacteur (Anaerobic Sequencing Batch Reactor, ASBR) d'un volume de 2,5 l, avec une vanne de contrôle du gaz sortant, une vanne d'alimentation et deux vannes pour la vidange de la suspension et du résidu.

Le pH dans l'ASBR est maintenu entre 5,5 et 5,7 avec une solution de HCl (1 N), un pH mètre est nécessaire pour le contrôle.

La suspension générée dans l'ASBR (300 ml.j⁻¹) est pompée vers un égalisateur (1 l) en PVC où le pH est maintenu à 6,8-7,2 avec une solution de NaOH (4 N).

Le cycle de l'ASBR : remplissage (10 min), digestion (23,3 h), sédimentation (15 min), pompage à l'égalisateur (5 min) et vidange du résidu (10 min).

Deuxième bioréacteur (Upflow Anaérobic Filter, UAF) est un réacteur à écoulement piston, débit ascendant, d'un volume de 4 l, avec valve de contrôle du gaz sortant et valve de vidange du solide résiduel, HRT = 24 h.

22

La température des deux réacteurs est maintenue à 37 °C dans une chambre thermiquement régulée.

Un gazomètre de volume de 2,5 l, est utilisé pour collecter le gaz produit dans les deux réacteurs, et pour déterminer le débit sortant des bioréacteurs.

Le débit des algues est de 3 g/jour.

5.2. Analyses

Les concentrations de CH₄ et CO₂ dans le biogaz sont analysés avec GC-FID muni d'une colonne capillaire (SPB-1), le gaz vecteur est le N₂ (6 ml.min⁻¹).

T_{injecteur} = 150 °C, T_{colonne} = 215 °C, T_{détecteur} = 260 °C.

5.3. Bilan d'énergie

ASBR-pompe

$$w_{t\text{ agit}}^1 + w_{t\text{ pompe}}^1 + q_{r\text{ég}}^1 + \sum h_i^1 - \sum h_o^1 = 0$$

$$w_{t\text{ agit}}^1 + w_{t\text{ pompe}}^1 + q_{r\text{ég}}^1 + \sum h_i^1 = \sum h_o^1$$

$$\sum h_i^1 = \dot{m}_{\text{algues}}^1 \cdot PCI_{\text{algues}} \quad \sum h_o^1 = \dot{m}_{\text{biogaz}}^1 \cdot PCI_{\text{biogaz}} + h_{\text{pertes}}^1$$

$$w_{t\text{ agit}}^1 + w_{t\text{ pompe}}^1 + q_{r\text{ég}}^1 + \dot{m}_{\text{algues}}^1 \cdot PCI_{\text{algues}} = \dot{m}_{\text{biogaz}}^1 \cdot PCI_{\text{biogaz}} + h_{\text{pertes}}^1 \quad \dots \quad (8)$$

Les travaux de l'agitation et de la pompe sont négligeables.

Egalisateur-pompe-UAF

$$w_{t\text{ pompe}}^2 + q_{r\text{ég}}^2 + \sum h_i^2 - \sum h_o^2 = 0$$

$$w_{t\text{ pompe}}^2 + q_{r\text{ég}}^2 + \sum h_i^2 = \sum h_o^2$$

$$\sum h_i^2 = \dot{m}_{\text{algues}}^2 \cdot PCI_{\text{algues}} \quad \sum h_o^2 = \dot{m}_{\text{biogaz}}^2 \cdot PCI_{\text{biogaz}} + h_{\text{pertes}}^2$$

$$w_{t\text{ pompe}}^2 + q_{r\text{ég}}^2 + \dot{m}_{\text{algues}}^2 \cdot PCI_{\text{algues}} = \dot{m}_{\text{biogaz}}^2 \cdot PCI_{\text{biogaz}} + h_{\text{pertes}}^2 \quad \dots \quad (9)$$

Calcul du rendement

$$\text{rendement énergétique} = \frac{\text{énergie sortante (biogaz)}}{\text{énergie dans la biomasse entrante}}$$

Rendement énergétique = 17 %.

Sachant que le débit d'algues est de 3 g/j, et leurs PCI est de 18 MJ/kg. Le biogaz produit a un débit de 0,51 g/j, avec une fraction massique en méthane de 40 % (65 % en volume), le PCI du méthane est 50,15 MJ/kg.

Le schéma suivant montre le débit du carbone dans tout le procédé (fig. 13), basé sur l'analyse élémentaire effectuée sur la matière entrante et sortante du procédé comme indiqué sur le tableau suivant (tab. 11 [7]).

23

Tab. 11 : Analyse élémentaire d'algues, résidu et liquide du ASBR et UAF

Elément	M. pyrifera	Liquide ASBR (%)	Résidu ASBR (%)	Résidu ASBR (%)
Soufre	0,83	1,86	0,64	0,96
Carbone	38,94	37,95	37,66	32,01
Hydrogène	5,22	3,85	5,59	2,13
Azote	1,58	1,73	4,31	1,47

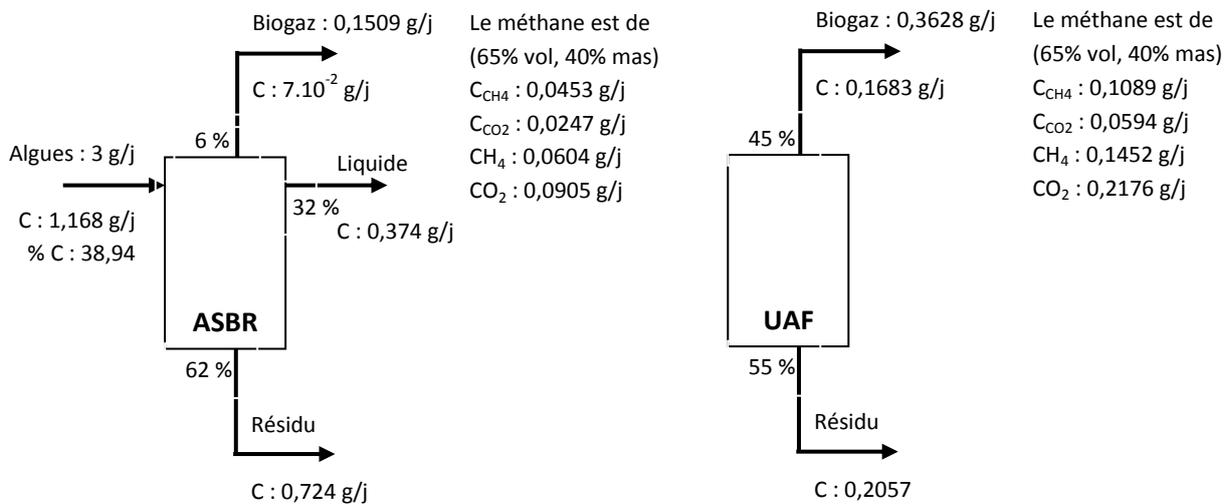


Fig. 13 : Débit de carbone et produits de méthanisation dans le procédé de digestion anaérobie

$$\text{efficacité} = \frac{\text{énergie sortante (biogaz)}}{\text{énergie fournie pour le processus}} = 80 \%$$

6. Conclusion

Les quatre procédés mentionnés dans cette étude sont de natures différentes, et mettent la biomasse sous conditions totalement différentes soit en température et pression, soit en état physique, chimique ou biologique. Ces conditions différentes conduisent à une variété de produits qui diffèrent par leur état –gaz, liquide ou solide– et par leur pouvoir énergétique.

Les résultats cités pour les quatre procédés sont issus de la bibliographie, et résume l'essentiel des travaux effectués dans ce domaine. Les chapitres qui suivent, abordent trois sur quatre procédés au niveau laboratoire. Les procédés étudiés sont : la méthanisation, la liquéfaction et la pyrolyse.

Analyses préliminaires

1. Introduction

Avant de réaliser les essais de méthanisation, de liquéfaction ou de pyrolyse sur les microalgues, il est incontournable d'effectuer des analyses sur les substrats, à savoir les plus importants :

- Taux de matière organique (solides volatils) et taux de cendres
- Pouvoir calorifique des substrats
- L'analyse élémentaire CHNS-O
- L'analyse thermogravimétrie : pour savoir le comportement de dégradation de la matière organique en fonction de la température.

On effectue quelques analyses préliminaires sur le papier, car il est utilisé dans les essais de la méthanisation.

2. Dessalement des microalgues

La microalgue *Nannochloropsis occulata* (cultivée à ALPHA BIOTECH) est une microalgue marine verte. Les microalgues sont préalablement séchées et dessalées avant toute analyse.

Le séchage et le dessalement de la suspension microalgale permettent de récupérer la biomasse microalgale sans eau et sans sels et connaître la quantité de biomasse dans la suspension. Pour cela, on centrifuge 4 échantillons de 25 ml chacun de la suspension pour concentrer le milieu. La centrifugation se fait à 6000 tr/mn à température de 30 °C pendant 15 minutes (centrifugeuse MIKRO 22). Afin de chasser les sels contenus dans le culot de centrifugation, on ajoute 25 ml d'une solution de formiate d'ammonium à 34 g/l, et on centrifuge une autre fois. Afin d'assurer l'extraction de tous les sels présents dans le culot, on refait l'opération de dilution de culot avec 25 ml de la solution de formiate d'ammonium et la centrifugation. Le culot est récupéré des tubes à l'aide de 3 ml de solution de formiate d'ammonium, puis le mélange est séché dans une étuve à environ 62 °C jusqu'à stabilisation du poids (environ 40 heures).

La microalgue *Scenedesmus* est une microalgue de l'eau douce. Elle ne nécessite donc pas un dessalement. On effectue le séchage dans une étuve à 105 °C pendant 24 h.

Tab. 12 : Caractéristiques de la suspension microalgale :

	Densité	Concentration (g/ml)	Pourcentage massique (%)
<i>Nannochloropsis occulata</i>	1,04	0,221	21,25
<i>Scenedesmus</i>	1,2	0,2976	24,8

3. Taux de cendres

Le taux de cendres est déterminé en introduisant les substrats (microalgues séchées et papier) dans un four à température de 850 °C, pendant 5 heures. On refait l'essai pour la confirmation des résultats.

Tab. 13 : Taux de cendres de la *Nannochloropsis* et du papier

	<i>Nannochloropsis Occulata</i> (%)	<i>Scenedesmus</i> (%)	Papier (%)
Taux de cendres	2,77 (2,73 et 2,8)	7,94 (7,49 et 8,4)	14,07 (14,04 et 14,09)

4. Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique supérieur est déterminé à l'aide d'une bombe calorimétrique (Par 6200 Calorimeter). On effectue l'analyse sur les microalgues sèches et le papier, pour des échantillons de 1 gramme environ (moins de 8000 calories, condition de l'appareil), et on refait l'essai pour confirmation des résultats.

Tab. 14 : Pouvoir calorifique des microalgues et du papier

	<i>Nannochloropsis Occulata</i> (MJ/kg)	Scenedesmus (MJ/kg)	Papier (MJ/kg)
Pouvoir calorifique	24,375	28,9	12,19

5. Composition élémentaire

Le taux de carbone dans les microalgues, est déterminé à l'aide d'un COTmètre (Carbone Organique Total). Le COTmètre mesure la quantité du carbone organique et totale des substrats.

Le pourcentage massique du carbone organique trouvé dans la solution est de 56,66 %. Les autres éléments sont déduits à partir de la bibliographie [26],[10],[27].

Tab. 15 : Composition élémentaire de la *Nannochloropsis*.

	Solides volatiles (97,23)					Cendres (2,77)
Eléments	C	H	N	O	S	
Pourcentage (%)	55,66	7,33	9,27	24,61	0,35	2,77

Tab. 16 : Composition élémentaire du papier.

	Solides volatiles (85,23)					Cendres (14,77)
Eléments	C	H	N	O	S	
Pourcentage (%)	40	3,75	0,02	37,4	-	14,77

6. Analyse des protéines, lipides et glucides

L'analyse de ces trois composés est d'une importance primordiale. En cas de méthanisation les glucides et les protéines peuvent servir comme nutriments pour les bactéries. Dans le cas de la liquéfaction les lipides sont des substrats capitaux pour la production de la bio-huile.

Tab. 17 : Composition de la *Nannochloropsis* en protéines, lipides et glucides.

	Protéines (%)	Lipides (%)	Glucides (%)
<i>Nannochloropsis oculata</i>	53,28	14,16	16,87

La méthanisation

1. Caractéristiques des substrats

Microalgues : on utilise la *Nannochloropsis*. Une suspension de 21 % de biomasse.

Déchets de papier : déchets récupérés des poubelles des laboratoires du GEPEA. Les feuilles sont coupées à l'aide d'un ciseau en petits carrés (2x2 mm).

Le mélange à méthaniser contient une concentration de 6 g/l des substrats en solides volatiles. A partir de l'analyse élémentaire des substrats, on ajuste le mélange à un C/N égale à 25. Le C/N du mélange est calculé à partir de la relation suivante :

$$\left(\frac{C}{N}\right)_{moyen} = \frac{C_m + C_p}{N_m + N_p} = \frac{\%C_m \cdot VS_m + \%C_p \cdot VS_p}{\%N_m \cdot VS_m + \%N_p \cdot VS_p} \quad \text{et} \quad VS_m + VS_p = m = 6 \text{ g}$$

C_m : quantité du carbone dans les microalgues

C_p : quantité du carbone dans le papier

N_m : quantité de l'azote dans les microalgues

N_p : quantité de l'azote dans le papier

$\%C_m$: pourcentage du carbone dans le solide volatile des microalgues

$\%N_m$: pourcentage du carbone dans le solide volatile du papier

VS_m : quantité du solide volatile des microalgues

VS_p : quantité du solide volatile du papier

m : quantité du mélange microalgues/papier dans la suspension à méthaniser.

Donc la suspension à méthaniser contient, $VS_m = 1,8 \text{ g}$ et $VS_p = 4,2 \text{ g}$.

2. Inoculum

L'inoculum utilisé est un liquide récupéré à partir d'un digesteur en marche. Le digesteur est celui d'une station d'épuration des eaux usées (CARENE Saint Nazaire). La station de CARENE contient deux digesteurs en série de même volume.

Pour la manipulation à un seul compartiment, on met un inoculum composé du mélange des deux digesteurs. Et pour la manipulation à deux compartiments, on met un inoculum de chaque digesteur dans les deux petits réacteurs. La quantité de l'inoculum, est de 6 g d'effluent liquide par 1 litre de solution à méthaniser.

3. Systèmes

3.1. Procédé à un seul compartiment

3.1.1. Description du système

La réaction de méthanisation se déroule dans un seul bioréacteur.

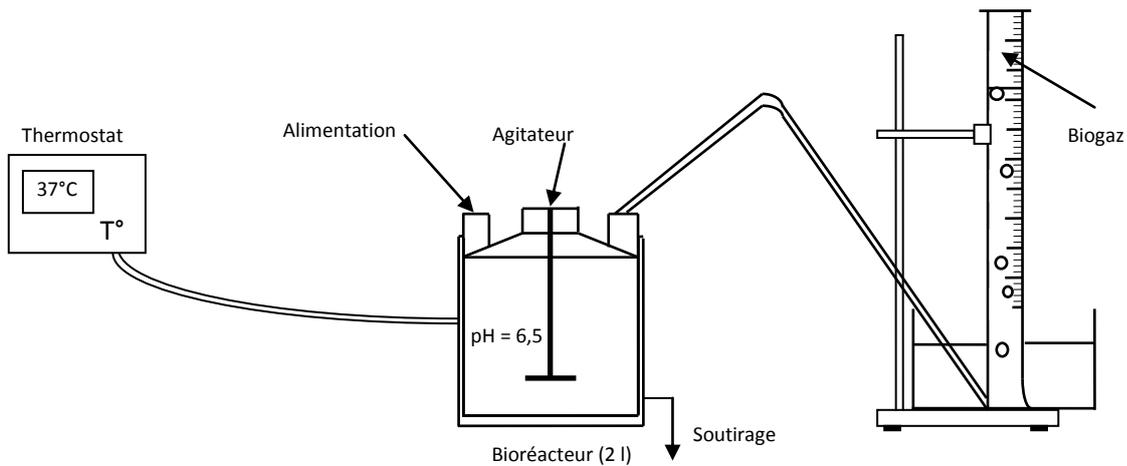


Fig. 14 : Schéma d'un méthaniseur à un seul compartiment

On utilise un réacteur de 2 l de volume, à double paroi permettant l'écoulement de l'eau glycolée du thermostat pour réguler la température à 37 °C.

Le digesteur contient un couvercle à 4 orifices. Trois en haut permettant l'alimentation en matière première et récupération du biogaz, ainsi que l'agitation par un agitateur permanent. Un quatrième pore en bas pour le soutirage du digestat.

On adopte une alimentation de type semi-continu, donc on introduit la matière une fois par jour après un soutirage du même volume. L'agitation s'effectue avant le soutirage et après l'alimentation.

NB : on alimente à l'aide d'une seringue afin d'éviter l'altération du milieu anaérobie dans le digesteur.

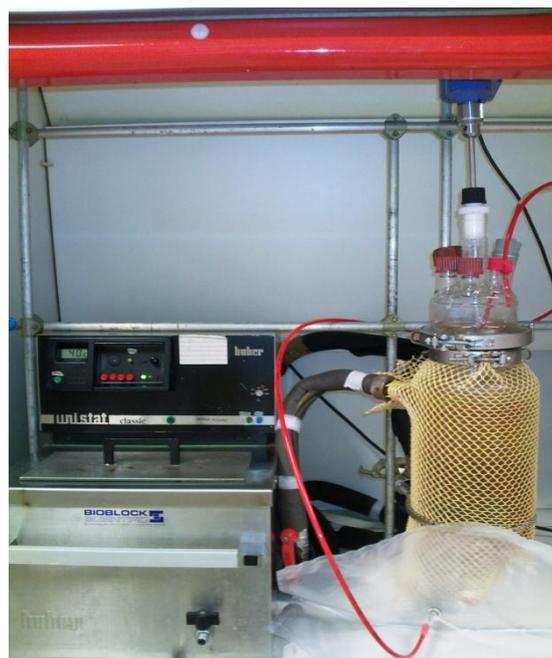


Fig. 15 : Dispositif du méthanisation à un seul compartiment

3.1.2. Conditions opératoires

Le temps de rétention hydraulique est de 15 jours. Le pH est maintenu à 6,5. Il est contrôlé quotidiennement avec l'ajout d'une solution de NaOH (4 N).

La production quotidienne en biogaz est mesurée à partir du déplacement de l'eau. Les échantillons sont stockés à 4 °C avant l'analyse.

La quantité présente dans le réacteur est de 1,5 litres, et la quantité alimentée/soutirée est de 100 ml.

Le digesteur fonctionne de 20 à 30 jours, jusqu'à avoir une production stationnaire en biogaz (avec une variation de $\pm 10\%$).

3.2. Procédé à deux compartiments

3.2.1. Description du système

Contrairement au premier système, ce procédé de méthanisation est réalisé en deux réacteurs. Le but est de séparer physiquement les phases biochimiques (hydrolyse et méthanogénèse).

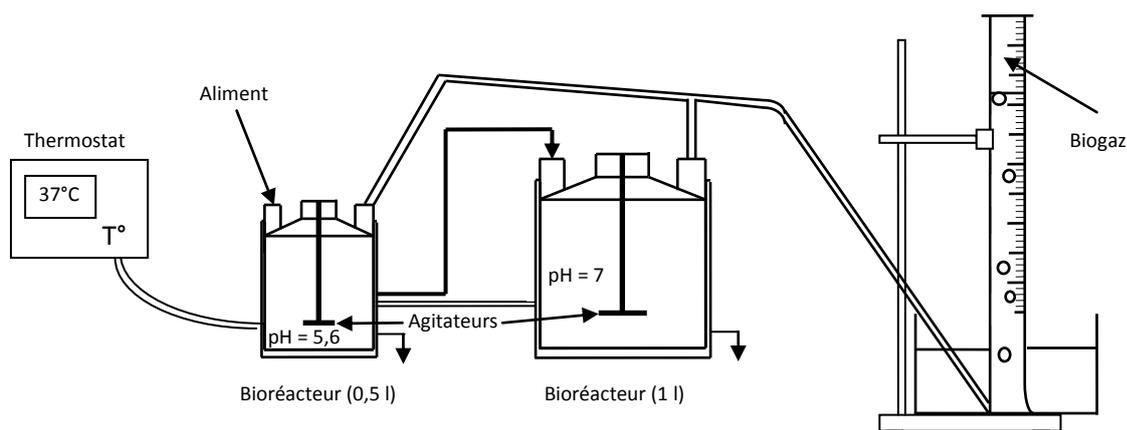


Fig. 16 : Schéma d'un méthaniseur à deux compartiments

On substitue le digesteur de 2 litres par deux digesteurs de 0,5 et 1 litre respectivement. Les deux réacteurs possèdent également une double-enveloppe permettant de conserver la température à 37 °C. L'alimentation se fait dans le premier digesteur, et la suspension générée dans le premier digesteur (AGVs) est pompée vers le deuxième. Donc le soutirage ne se fait qu'à partir du deuxième digesteur.



Fig. 17 : Dispositif du méthanisation à deux compartiments

3.2.2. Conditions opératoires

La température est de 37 °C (mésophile) dans les deux compartiments, et le pH dans le premier digesteur est maintenu entre 5,5 et 5,7 avec une solution d'HCl (1,6 N). En revanche, dans le deuxième, il est maintenu à entre 6,8 et 7,2 avec une solution de NaOH (4 N).

Afin de garder le même volume total que le premier système (1,5 l), et aussi garder le même temps de rétention (15 jours), on remplit le premier réacteur avec un volume de 0,6 l et le deuxième d'un volume de 0,9 l de solution à méthaniser. La quantité alimentée/soutirée est de 100 ml. Le temps de rétention hydraulique dans le premier sera de 6 jours et dans le deuxième 9 jours.

Le biogaz est récupéré depuis les deux digesteurs.

4. Comptage des bactéries

Le comptage dans les réacteurs permet le suivi de l'évolution en nombre des bactéries présentes en solution à méthaniser. Le comptage se fait à l'œil nu à l'aide d'un microscope (grossissement x40), en utilisant une lame gravée (cellule de Malassez). Le principe est de compter le nombre de bactéries emprisonnées dans une surface et une épaisseur bien précise de la cellule, limitée par le gravage. Une dilution de la solution est nécessaire si les bactéries sont trop encombrées et difficile à compter.

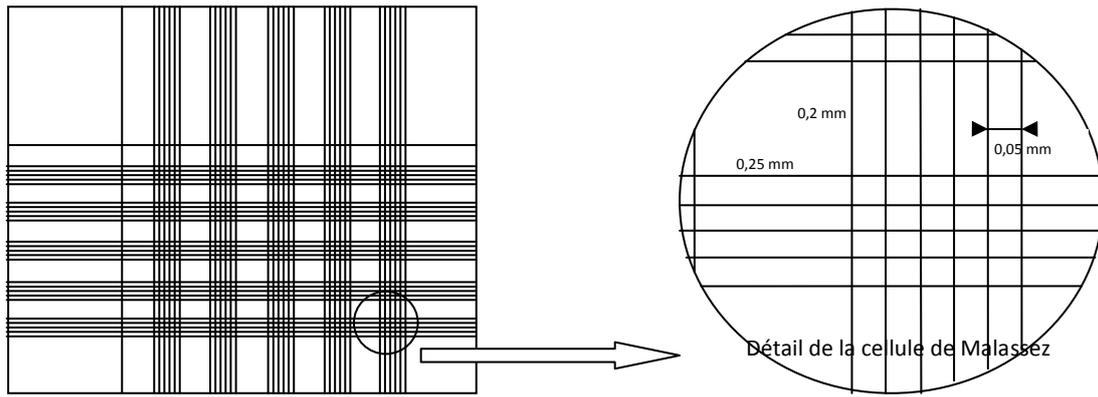


Fig. 18 : Schéma d'une cellule de Malassez

En cas de mobilité des bactéries, on ajoute une quantité d'alcool (1 ml pour 1 ml de solution) pour les immobiliser.

En prenant compte du facteur de dilution f ($f = V_f/V_i$), Le nombre de cellules N , est calculé comme suit :

$$N = \frac{n_{bactéries}}{n_{cellules}} \cdot f / V \frac{cell}{ml}$$

$n_{bactéries}$: nombre total de bactéries

n_{cases} : nombre de cases de la zone de comptage

f : facteur de dilution

V_f : volume final. V_i : volume initial

V : volume d'une seule cellule = $0,2 \cdot 0,2 \cdot 0,25 = 0,01 \text{ mm}^3 = 10^{-5} \text{ ml}$.

5. Résultats

5.1. Comptage des bactéries

Le comptage se fait chaque trois jours environ. Le comptage n'est pas si précis, car il se fait sur un volume de 10^{-5} ml de la cellule de Malassez (ou $0,4 \cdot 10^{-5} \text{ ml}$ pour la cellule de Thomas) issu d'un échantillon de 1 ml du mélange du réacteur.

Conventionnellement, on appelle premier, deuxième et troisième réacteur les deux réacteurs du dispositif à deux compartiments et le réacteur à un seul compartiment respectivement.

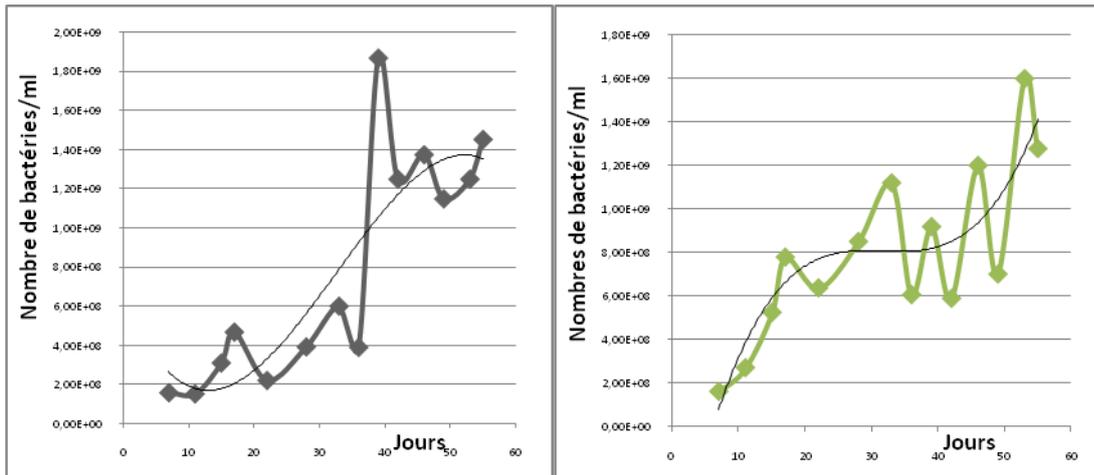


Fig. 19-1 : Premier réacteur

fig. 19-2 : Deuxième réacteur

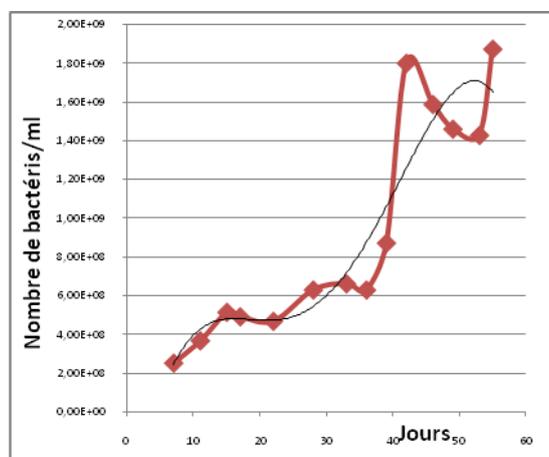


Fig. 19-3 : Troisième réacteur

Fig. 19 : Evolution du nombre des bactéries dan les trois réacteurs

Afin que les bactéries reprennent leur croissance, au 26^{eme} jour, on ajoute une quantité de 8 g/l de glucose pure dans chaque réacteur. Le glucose est une source de carbone pour les bactéries.

5.2.Analyses

Dans le 35^{eme} jour, nous n'avons toujours pas de production de biogaz. On fait une analyse sur le contenu des trois réacteurs, des composants suspectés comme inhibiteurs des bactéries méthanogénèse ou acéto, acido-génèse. Les composants à considérer sont : l'ammoniaque, le TAC (Titre Alcalimétrique Complet) et les AGVs (Acides Gras Volatiles). Le NH_4^+ est analysé par spectrophotométrie, le TAC et les AGVs sont analysés par des protocoles adoptés par RITTMO (Recherche Innovation Transfert de Technologie pour les Matières fertilisantes Organiques). Les concentrations de ces composants pour les trois réacteurs sont sur le tableau suivant.

Tab. 18 : Concentrations en NH_4^+ , TAC et en AGVs dans les réacteurs (35^{ème} jour)

	Deux compartiments		Troisième réacteur
	Premier réacteur	Deuxième réacteur	
Concentration en NH_4^+ (mg/l)	5,96	16,8	19,72
Concentration en TAC (mg CaCO_3 /l)	500	1625	1500
Concentration en AGV (mg CH_3COOH /l)	1350	2850	2700
Ratio AGV/TAC	2,7	1,75	1,8

On ajoute de la matière organique dans les trois réacteurs, afin de concentrer le milieu à méthaniser. La quantité ajoutée est de 10,78 g/l de suspension de microalgues et 7,77 g/l de cellulose pure, qui fait une concentration de 10 g/l en solides volatiles. Les quantités ajoutées mesurent un C/N de 25. Dans le même jour, on augmente la température des digesteurs à 55 °C (thermophile).

Après ces changements on refait les mêmes analyses (47^{ème} jour).

Tab. 19 : Concentrations en NH_4^+ , TAC et en AGVs dans les réacteurs (47^{ème} jour)

	Deux compartiments		Troisième réacteur
	Premier réacteur	Deuxième réacteur	
Concentration en NH_4^+ (mg/l)	40,62	23,37	27,27
Concentration en TAC (mg CaCO_3 /l)	850	1250	1300
Concentration en AGV (mg CH_3COOH /l)	1260	1800	2610
Ratio AGV/TAC	1,48	1,44	2

6. Discussion

Les principaux paramètres indispensables pour le contrôle d'un procédé de méthanisation sont le pH optimal, la température (soit dans la plage mésophile 37 °C, ou thermophile 55 °C), l'agitation convenable et un rapport AGV/TAC équilibré [16-17].

L'inoculum doit être bien choisi, parce que la microflore microbienne est considérée comme la clé pour réussite de la méthanisation, ainsi que les conditions opératoires.

La séparation physique des phases acétogénèse et méthanogénèse permet aussi la possibilité de leur séparation biologique. Le pH dans les deux réacteurs est différent, donc l'activité bactérienne est aussi différente, vu que les bactéries sont sélectives en fonction du pH. La séparation physique permet aussi le contrôle des conditions opératoires de chaque phase pour atteindre une meilleure production de biogaz [7], car les bactéries acétogénèses fonctionnent de façon optimale à un pH bas (5,5-5,7) et les méthanogénèses à un pH neutre (6,8-7,2) [7]. En revanche, dans le réacteur à un seul compartiment, on adopte un pH de 6,5 de telle façon qu'il soit un compromis entre les deux pH optimaux, pour qu'il soit un milieu pour les deux populations bactériennes.

Le temps de séjour est aussi un paramètre qu'il faut bien choisir. Ce paramètre est fixé à 15 jours pour les deux systèmes. Samson et LeDuy disent que le temps de rétention optimale est entre 11 et 16 jours [17]. Dans le système à deux compartiments, on divise aussi le temps de séjour sur les deux réacteurs, dans le premier sera 6 et dans le deuxième sera 8 jours. Cette différence est dû au fait que la réaction de l'acétogénèse dure moins longtemps que la méthanogénèse [15].

Un faible ratio de C/N conduit à la libération de l'azote total d'ammoniaque (ATA) et l'accumulation des acides gras volatiles (AGVs). Les deux sont des intermédiaires importants et des inhibiteurs

potentiels dans le processus de digestion [27]. En revanche, un ratio C/N important conduit à une déficience en azote, qui est considéré comme nutriment pour les bactéries.

Les figures représentant le comptage des bactéries pour les trois réacteurs, traduit l'évolution normale des bactéries (avant 35 jours). C'est-à-dire trois phases, phase de latence, phase de croissance exponentielle et phase de stagnation. Donc, dans les 35 premiers jours, l'évolution bactérienne est normale, sauf une légère hausse après le 26^{ème} dû à l'ajout du glucose, mais il n'y en a toujours pas de production de biogaz. On a fait des analyses des principaux inhibiteurs de la méthanisation. Pour le NH_4^+ , le taux est trop faible (5-20 mg/l), et n'a pas atteint les concentrations optimales pour la croissance des microorganismes anaérobies (50-200) [27]. Le ratio AGVs/TAC a atteint des valeurs entre 1,75 et 2,7, et il augmente en s'approchant du pH neutre. Le ratio AGVs/TAC ne doit pas dépasser 1 [16], sinon il y aura accumulation des AGVs qui est un principal inhibiteur des bactéries méthanogènes.

La faible teneur en NH_4^+ est expliquée par la faible dégradation des microalgues, car elles sont considérées comme l'unique source de l'azote par leur teneur élevée en protéines. Donc les bactéries ont dégradé seulement la matière cellulosique (papier), ce qui a conduit à une accumulation en AGVs sans production de biogaz.

Comme solution pour ce dysfonctionnement, on propose d'augmenter le milieu à méthaniser en concentration par l'ajout de 10 g/l en solides volatiles (mélange microalgues/cellulose à C/N = 25), et augmenter en température vers 55 °C (thermophile). Ces changements visent une hausse de disponibilité des microalgues ainsi qu'une augmentation de la dégradabilité de la biomasse par la hausse de température.

Ces derniers changements ont provoqué une augmentation de la population microbienne de 4 fois environ. Malgré l'augmentation en bactéries, nous n'avons toujours pas de production en biogaz, et les taux de NH_4^+ sont toujours faibles et les taux des AGVs sont toujours élevés. Donc il n'y a toujours pas de dégradation de la biomasse microalgale. Donc on pose la question : est-ce que les microalgues résistent aux bactéries ? Pour répondre à cette question, on prend les 2/3 du contenu du réacteur à un seul compartiment, et on les autoclave à 121 °C, pendant une heure. Pour s'assurer de la destruction des microalgues, on observe sous microscope. Après 15 jours, pas de production de biogaz.

7. Conclusion

En conclusion, les bactéries méthanogènes se trouvant dans la digestion anaérobie sont très sensibles à la composition chimique et le ratio C/N des substrats [16].

Alors les causes de dysfonctionnement seraient dues sûrement à un composé chimique présent dans le papier qu'on a utilisé comme substrat et source de cellulose au début de l'expérience. Ou encore, des produits chimiques secrétés ou présentes dans les microalgues vivantes au cours de la méthanisation. On peut suspecter aussi l'inoculum utilisé, qui est issu de la station d'épuration. En effet les effluents de la station d'épuration peuvent contenir certains produits chimiques qui provoquent l'inhibition des méthanogènes. C'est d'ailleurs le souci principal pour les stations d'épuration.

Après l'échec de la première expérience, on refait l'expérience en rectifiant les paramètres suspects pour l'inhibition des bactéries méthanogènes. On utilise une biomasse microalgale préalablement stockées à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. À la place du papier on utilise de la cellulose pure. En plus on substitue l'inoculum de la station d'épuration par du fumier de vache pour éviter tous produits chimiques qui peuvent être suspects d'inhibition des méthanogènes.

La liquéfaction
Thermochimique

1. Caractéristiques de substrat

La microalgue *Scenedesmus* est utilisée pour la liquéfaction. On doit faire des dilutions de la pâte des microalgues pour convenir aux conditions de l'expérience. Le tableau suivant résume la composition et les propriétés de la suspension mère de la microalgue.

Tab. 20 : Propriétés des microalgues

	Cendres (%)	Solides volatiles (%)	Densité	Concentration (g/ml)	Pourcentage massique (%)
<i>Scenedesmus</i>	7,94	92,06	1,2	0,2976	24,8

2. Matériels

Pour la liquéfaction des microalgues on utilise un autoclave (conçu par Autoclave France) qui permet d'atteindre de très grandes pressions (jusqu'à 400 bars). L'autoclave de volume de ½ l est muni d'un système de chauffage avec mesures de températures interne et externe et mesure de pression. Un système de régulation est utilisé pour réguler la température soit interne ou externe de l'autoclave.

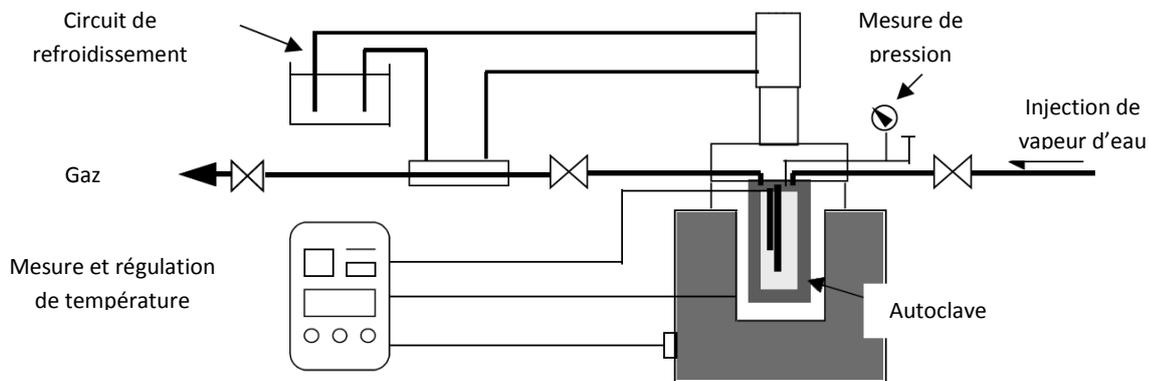


Fig. 20 : Schéma du dispositif pour la liquéfaction



Fig. 21 : Le dispositif de liquéfaction (réacteur, régulateur, chauffage et refroidissement)

3. Pré-manipulation

L'avantage de la liquéfaction réside dans l'utilisation d'une biomasse contenant un taux d'humidité très élevé. Pour rester dans les états liquide et vapeur de l'eau que contient la biomasse, on doit vérifier le comportement de la pression de l'eau en fonction de la température (fig. 22). Dans l'expérience on ne doit pas dépasser les point critiques ($T = 373,95 \text{ °C}$, $P = 220,6 \text{ bars}$).

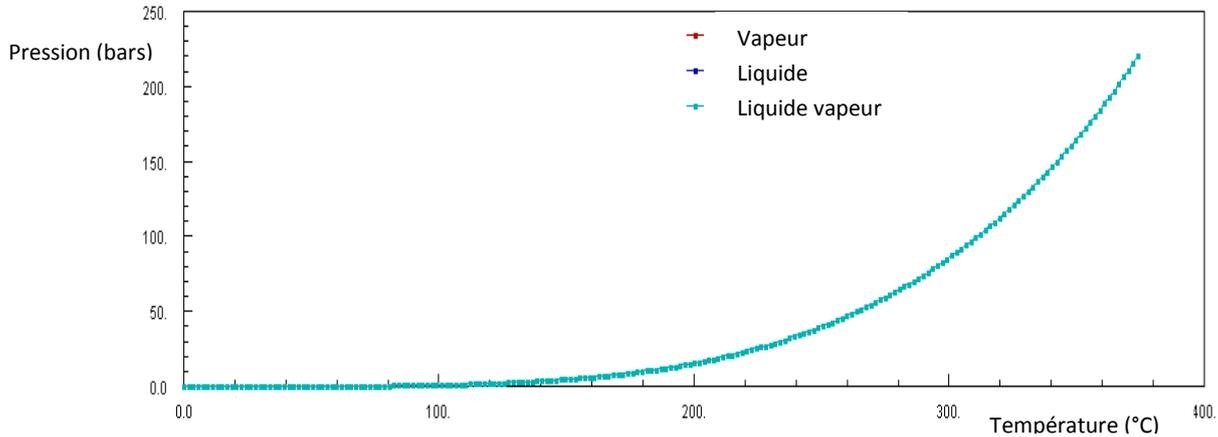


Fig. 22 : La variation de la pression en fonction de la température (pour l'eau)

L'expérience se déroule à 350 °C , donc théoriquement la pression augmente jusqu'à 165 bars. Mais il faut ajouter la pression générée par la volatilisation de la matière organique qu'on ne peut pas prédire, vu la complexité de la composition de la biomasse et leurs produits gazeux condensables et non condensables.

4. Conditions opératoires

On réalise deux expériences à 350 °C , et on fait varier le temps de maintien de la réaction à cette température. À chaque expérience, on prend les mesures de température et la pression en fonction du temps. On ajoute une quantité de 5 % du poids des microalgues en carbonate de sodium (Na_2CO_3). Il est utilisé comme catalyseur de la réaction de la liquéfaction [10,13,21,26].

Tab. 21 : Conditions opératoires de la liquéfaction

Temps de maintien (min)	Température (°C)	Concentration (g/ml)	Concentration en SV (g/ml)	Volume (ml)	Catalyseur Na_2CO_3 (%)	Vitesse de chauffe (°C/min)
5	350	0,138	0,127	300	5	26,5
30	350	0,138	0,127	300	5	22,5

5. Résultats

5.1. Liquéfaction

Les figures suivantes montrent la variation de la pression et la température en fonction du temps pour les deux expériences.

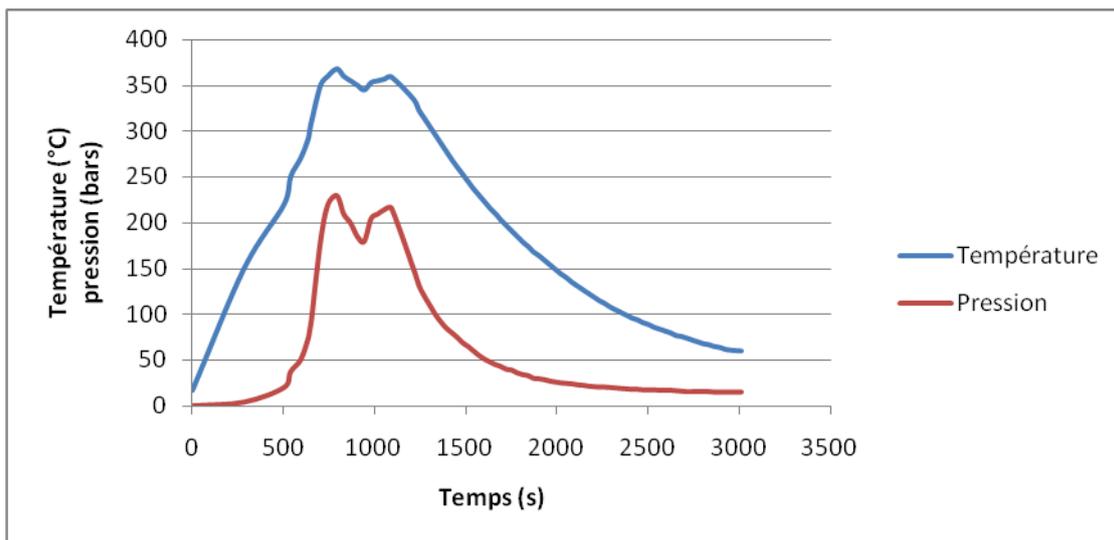


Fig. 23 : L'évolution de la température et de la pression en fonction du temps (5 min de maintien)

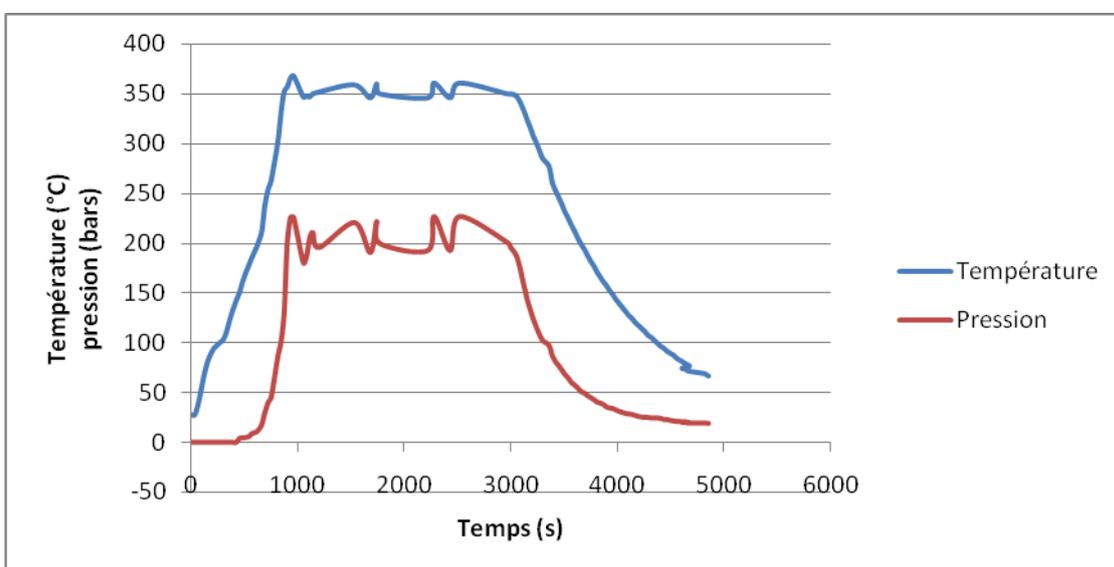


Fig. 24 : L'évolution de la température et de la pression en fonction du temps (30 min de maintien)

Les produits liquides sont montrés sur la figure suivante (fig. 25). Dans l'ampoule à décantier et après l'ajout du solvant organique (chloroforme), on remarque l'apparition de plusieurs couches. Les couches sont de bas en haut : le catalyseur qui ne se dégrade pas et garde sa masse et sa composition, la phase organique contenant le solvant et la bio-huile, une fine couche de résidus solide (charbon) et enfin une phase aqueuse. Les bouteilles sont de droite à gauche : la phase organique de la réaction de 5 min de maintien, la phase organique de 30 min, la phase aqueuse de 5 min et la dernière est la phase aqueuse produite de la réaction de 30 min de maintien.



Fig. 25 : Les produits de la liquéfaction (phase liquide)

5.2. Analyses

Après le refroidissement du réacteur, on aura deux produits distincts, un gaz et un liquide. Le produit liquide est aussi composé de deux phases confondues, une phase aqueuse et une phase organique. On récupère le gaz et on l'analyse directement par une chromatographie phase gazeuse (tab.22). Les deux autres produits sont séparés et récupérés comme montré sur la figure (fig. 11).

Pour le produit liquide, on réalise l'extraction de la bio-huile produite par le chloroforme (CHCl_3) en deux étapes. Dans la première extraction, on ajoute 500 ml de solvant. Le mélange se présente sous trois phases. La phase inférieure est solide, représente le catalyseur (Na_2CO_3). La phase du milieu est la phase organique (solvant et bio-huile) et la phase supérieure est aqueuse. On récupère la phase organique et on refait une deuxième extraction par 100 ml de chloroforme pour chasser la bio-huile restante dans la phase aqueuse.

Tab. 22 : Composition des gaz dans la première expérience (5 min de maintien)

Colonne	Première colonne			Deuxième colonne					
Composant	H_2	O_2	N_2	CH_4	CO_2	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{C}_2\text{H}_4$	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8
Pourcentage molaire (%)	9,59	1,39	8,34	1,05	78,7	0,22	0,32	0,15	0,24

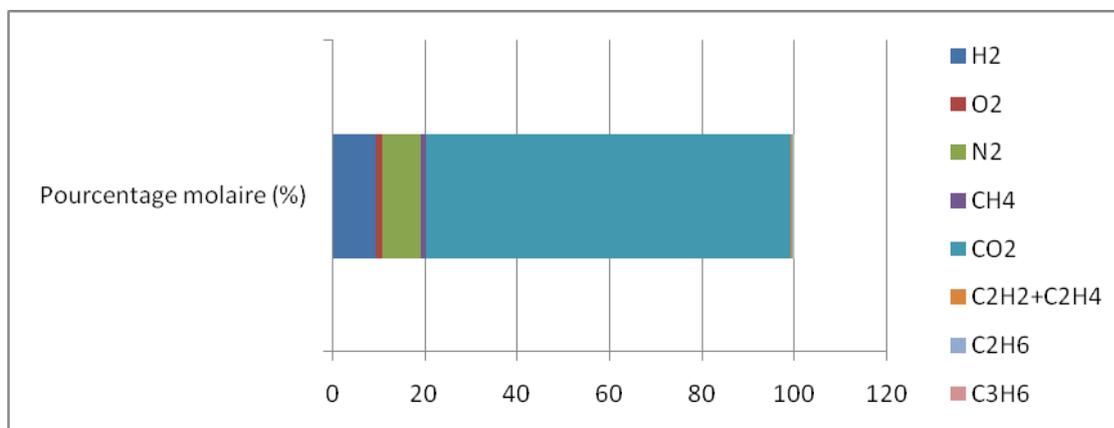


Fig. 26 : Composition des gaz produits de la liquéfaction (5 min de maintien)

Tab. 23 : Composition des gaz dans la deuxième expérience (30 min de maintien)

Colonne	Première colonne			Deuxième colonne					
Composant	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
Pourcentage molaire (%)	12,34	1,23	7,57	0,9	77,01	0,23	0,33	0,16	0,23

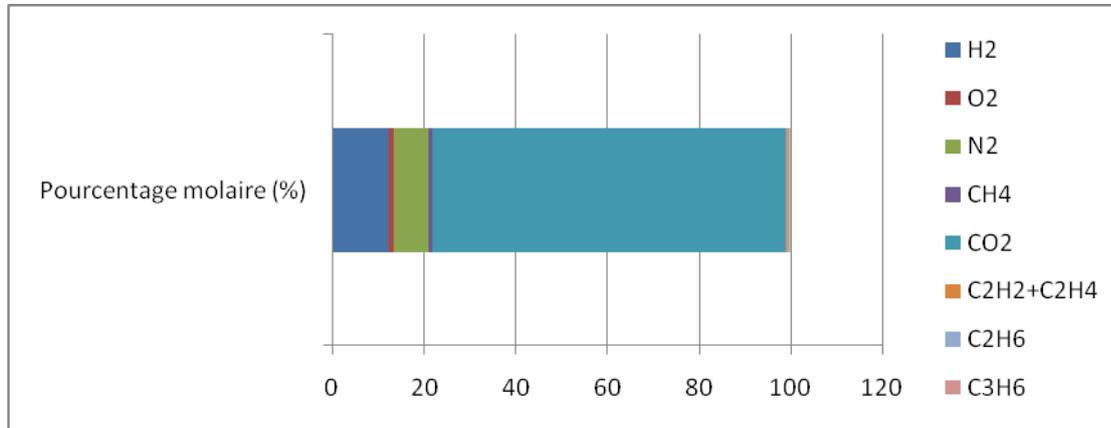


Fig. 27 : Composition des gaz produits de la liquéfaction (30 min de maintien)

5.3. Bilan de matière et d'énergie

Comme il est indiqué ci-dessus, on a trois produits : gaz, phase aqueuse et phase organique. Le tableau suivant résume le bilan de matière de la liquéfaction des microalgues (tab.24).

Tab. 24 : Bilan de matière de la liquéfaction

Temps de maintien		Réactifs			produits			Pertes
		microalgues	SV	eau	Gaz	Phase liquide		
						Aqueuse	Bio-huile	
5	Masse (g)	41,27	38	285,13	4,16	286,9	30,32	5,02
min	Pourcentage (%)	12,64	11,64	87,36	1,27	87,9	9,29	1,54
30	Masse (g)	41,27	38	285,13	5,04	266,25	23,23	31,88
min	Pourcentage (%)	12,64	11,64	87,36	1,52	81,57	7,12	9,76

La qualité de la bio-huile liquéfiée doit être étudiée, car elle doit être utilisée comme source d'énergie. Alors il est important d'analyser le rendement de bio-huile et le rendement énergétique [26]. Le rendement de la bio-huile est le rapport entre la masse de la bio-huile produite et la masse des solides volatiles mises en jeu. Le rendement énergétique représente le rapport de l'énergie produite et l'énergie contenue dans les microalgues. Le tableau suivant résume les résultats de ces rendements (tab.25).

Tab. 25 : Rendement massique et énergétique de la bio-huile issue de la liquéfaction des microalgues.

	Rendement de bio-huile	Pouvoir calorifique (kJ/g)	Rendement énergétique
5 min de maintien	79,79	31,6	80,28
30 min de maintien	61,13	32,9	64,03

Il est important aussi de calculer le rendement total de liquéfaction, car le gaz peut être considéré comme produit énergétique, vu qu'il contient une proportion des gaz combustibles comme le H₂ le méthane et l'éthane. Le tableau suivant résume les résultats du rendement énergétique et

l'efficacité de l'installation. L'efficacité de l'installation est le rapport de l'énergie produite et l'énergie consommée par le réacteur. Le réacteur consomme une quantité de 0,3 kWh d'énergie en une heure de fonctionnement.

Tab. 26 : Bilan énergétique de la liquéfaction

Temps de maintien	Energie des produits (kJ)		Energie des microalgues (kJ)	Energie consommée (kJ)	Rendement énergétique	Efficacités de l'installation
	gaz	Bio-huile				
5 min	5,13	958,11	1193,53	324	80,71	2,97
30 min	7,17	764,27	1193,53	766,8	64,64	1,01

6. Discussions

Au cours de la réaction de la liquéfaction on remarque que la pression augmente proportionnellement avec la température, mais pas linéairement. Au début la température augmente sans variation de pression. Ensuite y aura peu de variation de pression, et enfin une variation exponentielle. Quand l'eau et la matière organique sont à l'état liquide (moins 100 °C) on enregistre aucune variation de pression, mais à partir de 100 °C la pression commence à augmenter peu à peu avec le début de vaporisation de l'eau. Le point (T = 240, P = 40 bars) était le point pour une augmentation considérable en pression voir exponentielle. Ce dernier point correspond au début de la volatilisation de la matière organique pendant la réaction de la pyrolyse. D'habitude, pour la biomasse lignocellulosique, le début de la pyrolyse est à environ 250-350 °C [11], mais vu la composition des microalgues quasiment dépourvues de lignine et de cellulose, qui sont des composés complexes et difficile à décomposer thermiquement, on aura une volatilisation de la matière avant 250 °C. Les microalgues contiennent des protéines, lipides et sucres nettement plus dégradables thermiquement.

Pendant le maintien de la température, on aura aussi un maintien de pression dans le réacteur tant que n'y a pas de pertes vis-à-vis l'étanchéité. On remarque des fluctuations de température durant le maintien, ces perturbations sont causées par le régulateur. La pression est environ 200 bars pour les deux expériences.

Au cours de refroidissement, on remarque le même comportement que celui au chauffage, c'est-à-dire une chute brusque de pression jusqu'à 115 bars à 300 °C, puis un redressement de la diminution de la pression, ensuite à 150 °C on remarque que la pression diminue faiblement jusqu'à qu'elle diminue quasiment plus à moins de 100 °C. La pression se stabilise à 15 bars dans l'expérience de 5 minutes de maintien, et à 19 bars dans celle de 30 min.

La quantité de gaz produite dans la deuxième expérience est supérieure à celle de la première, cela est dû au temps de maintien qui a permis de décomposer la matière organique pour produire du gaz. La production élevée en gaz se fait au détriment du rendement de la bio-huile. Donc il y a une relation proportionnelle entre le temps de maintien et la production du gaz, et inversement proportionnelle avec la production de la bio-huile, et cela après le temps nécessaire de la décomposition de la matière organique initiale.

Les microalgues traitées en 5 min de maintien de température à 350 °C, présente de meilleurs rendements par rapport a celle de 30 min. On obtient un rendement en bio-huile qui atteint 80 %. Cet énorme rendement est dû à la forte décomposition des microalgues quand elles sont exposées à très hautes pressions (environ 200 bars), sachant que la température qui présente la meilleure

décomposition de la *Scenedesmus* est d'environ 325 °C (à pression atmosphérique). Le rendement énergétique est de 81 %, c'est-à-dire presque la majorité de l'énergie des microalgues est convertie en énergie de la bio-huile, sachant que les microalgues ont aussi une énergie très importante (PCS = 28,9 MJ/kg) comparés à d'autres espèces (~ 20 MJ/kg) [10][12][14].

Le réacteur de la liquéfaction semble très rentable, avec une efficacité d'environ 3. Cela est grâce au système de chauffage par induction. C'est un système composé de spires en cuivre avec passage d'un courant électrique, ce qui génère un champ magnétique puissant. Les spires entourent la cuve en acier (réacteur), ce qui crée un courant électrique dans la cuve. La cuve a une résistance élevée, ce qui augmente sa température par effet joule. L'avantage de cette technique est de monter très rapidement en température avec faible consommation en énergie par rapport aux résistances électriques.

A coté des deux rendements calculés, on peut citer aussi le rendement en temps, car la totalité du temps écoulé de la réaction de la liquéfaction sans prendre en compte le refroidissement, était de 18 min pour 5 min de maintien, et 43 min pour 30 min de maintien. Donc pour la première on aura plus d'économie du temps.

7. Conclusion

Sans doute, la liquéfaction thermochimique est parmi les méthodes thermochimiques les plus convenables pour la biomasse microalgale, car elle ne nécessite pas un séchage préalable [26], le seul traitement préalable qui peut se manifester est la concentration du milieu, soit par décantation ou par centrifugation. Les rendements trouvés en bio-huile et en énergie ainsi que l'efficacité de l'installation confirment cela.

Afin d'améliorer les rendements de la liquéfaction, il est nécessaire de varier les paramètres d'entrée, essentiellement l'espèce de la microalgue, le taux de chauffe, le temps de maintien et l'effet du catalyseur.

La pyrolyse

1. Introduction

Le pyrolyseur disponible à l'EMN (l'École des Mines de Nantes) est un pyrolyseur conventionnel utilisé généralement pour le bois. Ce pyrolyseur nécessite une quantité de biomasse importante, soit environ 300 à 500 g de biomasse relativement sèche (moins de 30 % d'humidité). Et vu la quantité limitée en microalgues disponible, on envisage substituer le grand pyrolyseur par l'ATG (Analyse ThermoGravimétrie). L'ATG est beaucoup utilisée pour comprendre les caractéristiques pyrolytiques et déterminer les paramètres cinétiques [28].

L'analyse par l'ATG ne permet pas de récupérer les produits de pyrolyse, notamment les gaz (condensables et non condensables), Mais elle offre un meilleur suivi et compréhension des paramètres cinétiques de la pyrolyse, et permet aussi la quantification des produits à n'importe quel moment de la pyrolyse.

La pyrolyse est un procédé très convenable pour les microalgues, car les microalgues contiennent majoritairement des protéines, lipides, et carbohydrates solubles dans l'eau. Ces composants sont préférables pour être pyrolysés par rapport à la cellulose, la lignine et l'hémicellulose, les principaux composés chimiques de la biomasse lignocellulosique [29-30]. A côté de la composition, la vitesse de chauffage, le séchage préalable, le temps de maintien de température peuvent jouer un rôle important comme facteurs qui affectent le comportement de la dégradation thermique de la biomasse [29,31]. La taille microscopique des microalgues facilite leur décomposition thermiquement. En ordre de grandeur, *Nannochloropsis* mesure environ 2 µm en diamètre, et la *Scenedesmus* mesure 5-20 µm de longueur et 8-10 µm de diamètre [9].

2. Analyse ATG

On effectue une analyse ATG sur la microalgue *Nannochloropsis* et *Scenedesmus*. Au début on réalise l'analyse thermogravimétrique sur les deux espèces de microalgues. Ensuite on choisit une espèce pour tester l'effet du temps de séchage sur le comportement de décomposition de l'espèce choisie.

L'analyse est effectuée à l'aide du thermogravimètre SETSOFT, avec l'azote (N₂) comme gaz de balayage à 20 l/min garantissant un milieu inerte.

Les paramètres fournis du logiciel de l'ATG sont la température, la variation de la masse de la biomasse et le temps écoulé. La figure suivante présente un exemple de l'évolution de la température et la décomposition de la biomasse en fonction du temps écoulé. L'expérience suivante est réalisée avec une vitesse de chauffage de 60 °C/min avec un palier d'une heure à 100 °C visant le séchage de la biomasse. Avec la même vitesse de chauffage on monte jusqu'à 800 °C et on maintient cette température pendant une heure. Puis on refroidit avec la même vitesse.

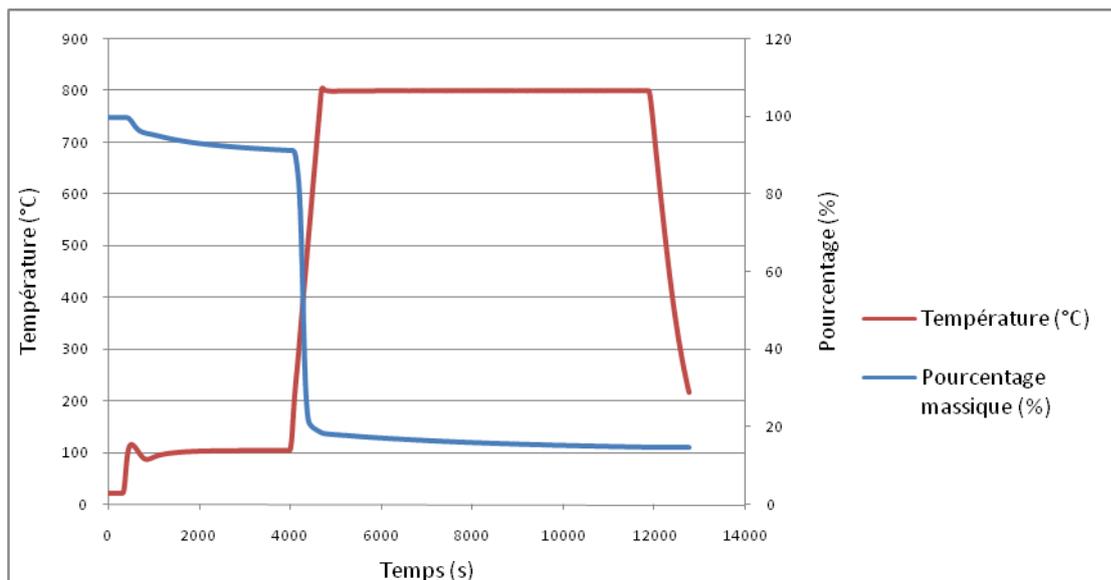


Fig. 28 : ATG des *Nannochloropsis*

2.1.L'effet de l'espèce

On traite les deux microalgues par l'ATG dans les mêmes conditions. La vitesse de chauffage est de 25 °C/min et on monte en température jusqu'à environ 800 °C. On maintient la température pendant une heure puis on refroidit avec une vitesse doublée.

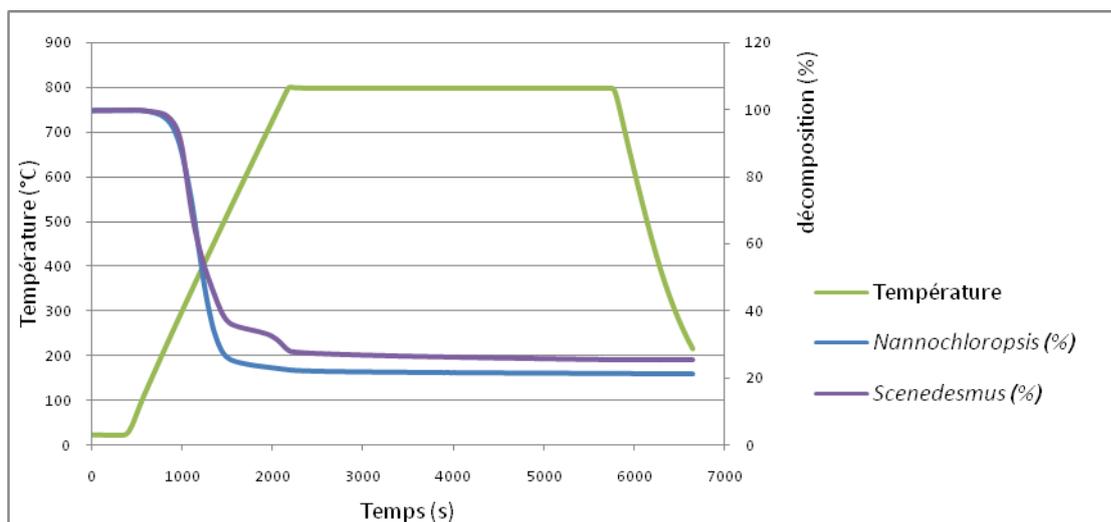


Fig. 29 : l'ATG de la *Nannochloropsis* et la *Scenedesmus*

La vitesse de décomposition est aussi un paramètre important à considérer, car il présente la décomposition instantanée de la biomasse en fonction de la température. Ce paramètre permet de déterminer les températures de début et fin de pyrolyse. Ainsi que la température pour laquelle y aura le maximum de décomposition. On appelle cette analyse, l'analyse thermogravimétrique dérivée.

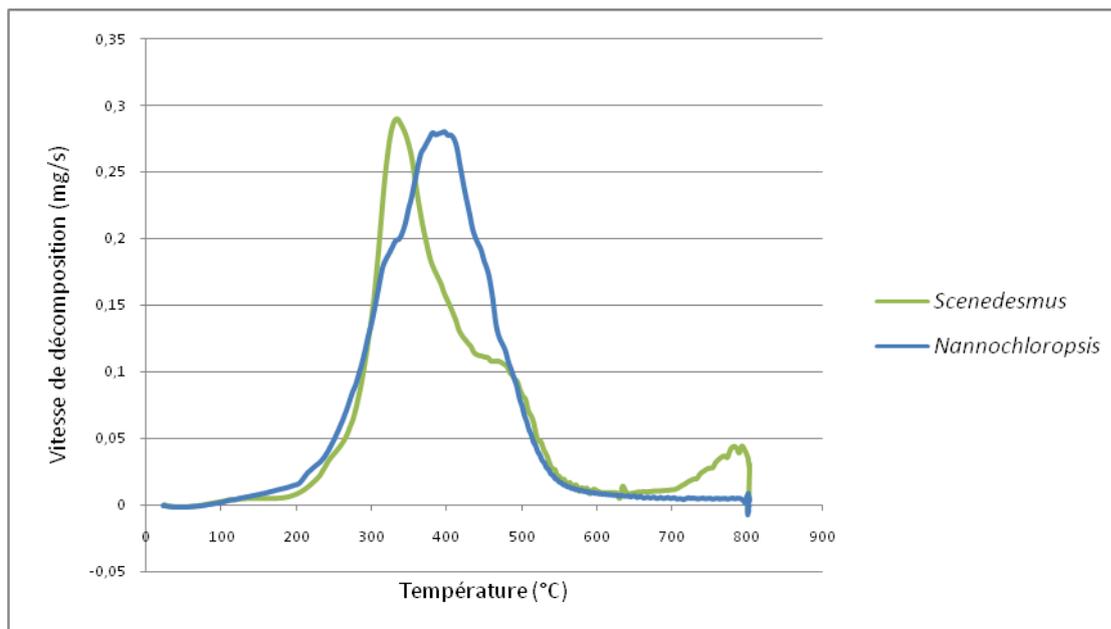


Fig. 30 : ATGD de la *Nannochloropsis* et la *Scenedesmus*

2.2.L'effet de séchage

Le taux d'humidité est considéré comme un facteur très important influençant le traitement thermochimique de la biomasse. Le séchage est une étape préliminaire très importante, mais coûteuse énergétiquement [3].

On effectue l'analyse thermogravimétrie sur la *Nannochloropsis* avec deux différents temps de séchage. Dans la figure (fig. 31) on laisse la biomasse séchée pendant 20 min et une heure respectivement.

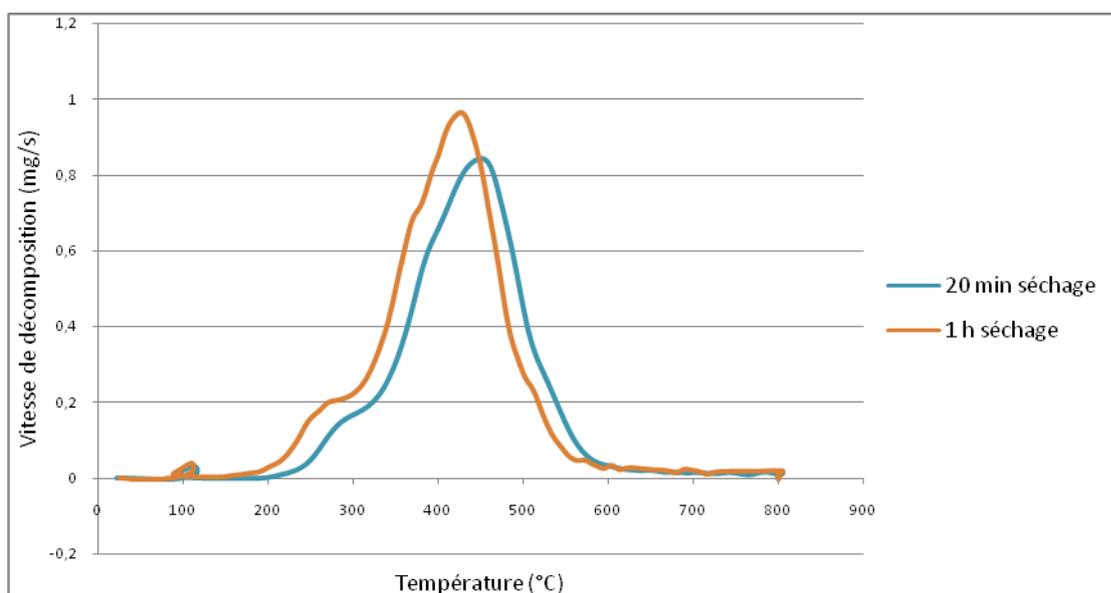


Fig. 31 : ATGD de *Nannochloropsis* à différent temps de séchage

3. Discussion

Grace aux analyses ATG et ATGD de la biomasse microalgale, on constate que la décomposition se fait en trois étapes distinctes. La première étape représente le séchage, où la perte de se produit aux alentours de 100 °C, cette étape débute en début de chauffage et finit à température de volatilisation initiale (T_i). La deuxième étape représente la destruction de la majeure partie de la matière organique. Cette deuxième étape est défini par la température (T_m), c'est la température pour laquelle il y aura un maximum de décomposition de la matière. Cette étape est bornée par T_i et T_e , cette dernière est la température de fin de décomposition de la matière. La troisième étape débute à T_e et termine jusqu'à la fin de l'analyse [32]. La figure 32 résume les étapes de la décomposition thermique de la biomasse.

On remarque que le temps de maintien à 800 °C n'a pas d'effet sur la décomposition de la biomasse. Pour *Scenedesmus*, pendant une heure à 800 °C, on enregistre une diminution de biomasse de 2,7 %. Pour la *Nannochloropsis*, et dans les mêmes conditions, il y aura 1,1 % de décomposition seulement. Par contre, pendant le chauffage, la majorité de la matière est volatilisée. Dans la deuxième étape, il se décompose 69 % de la masse de la *Scenedesmus* et 77 % de la *Nannochloropsis*.

Le pourcentage de décomposition du deuxième est nettement supérieur, cela est dû à la quantité de solide volatile que contient la *Nannochloropsis*. Pour cette dernière, l'analyse des cendres montre qu'elle contient 97,23 % de solides volatiles, en revanche la *Scenedesmus* en contient 92,06 %. En raisonnant par rapport aux solides volatiles, le pourcentage décomposé est de 75 % pour la *Scenedesmus*, et 79 % pour la *Nannochloropsis*.

La taille des particules peut jouer un rôle sur la décomposition de la matière volatile, notamment la forme des particules. *Nannochloropsis* est une microalgue qui a une forme quasiment sphérique et d'une taille qui ne dépasse pas les 2 µm. En revanche, *Scenedesmus* se présente sous forme d'une balle de rugby et mesure de 5-30 µm en longueur et 8-10 µm en diamètre. La sphéricité et la petite taille de la première ont facilité le transfert de chaleur dans la matière.

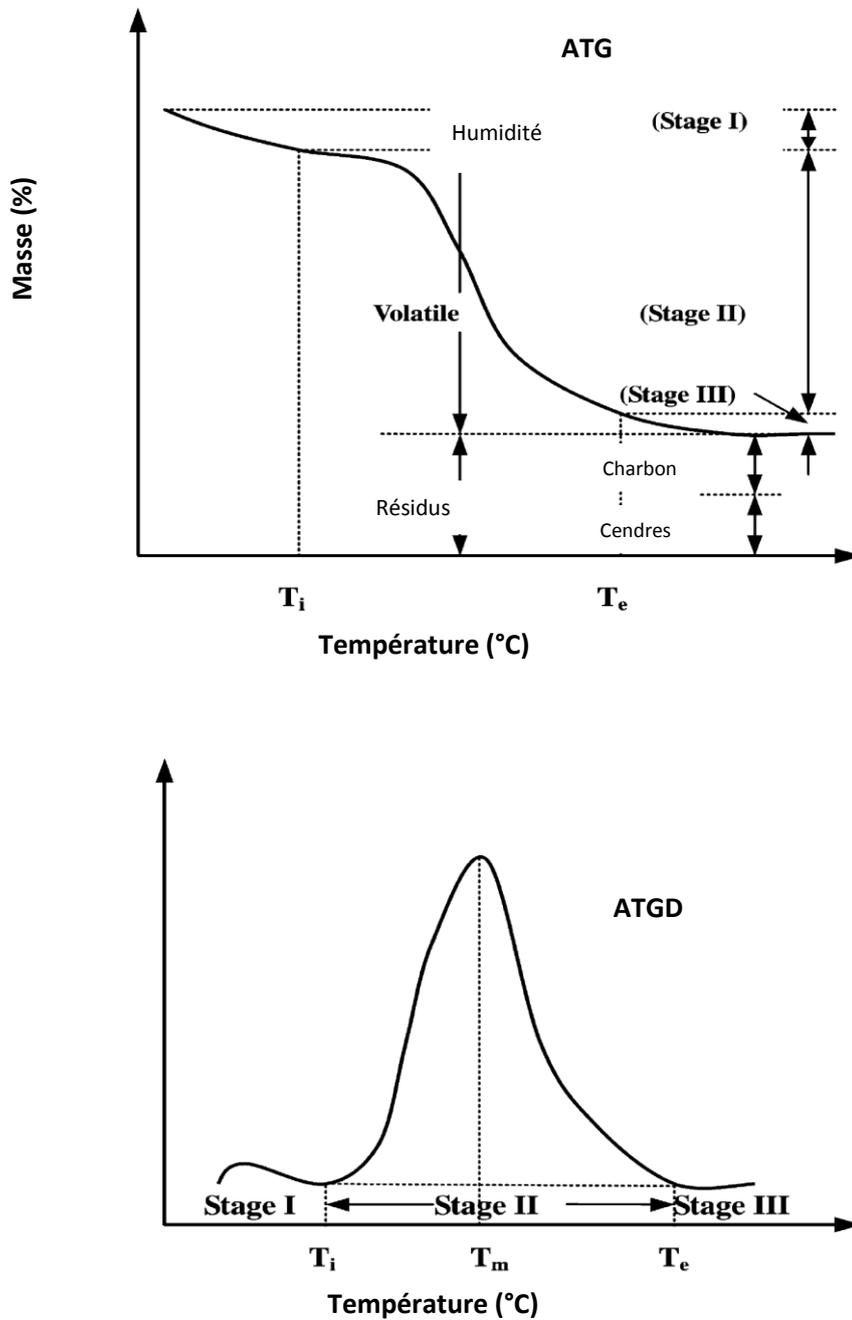


Fig. 32 : Diagrammes d'ATG et d'ATGD des microalgues

Dans l'étude de l'effet de l'espèce, on remarque sur les ATGD des deux espèces que *Nannochloropsis* a un profil plus homogène et plus concentré sur la plage de température (T_i - T_e). Il est distribué sur un domaine de température restreint (200-580 °C avec $T_m = 390$ °C).

Le profil de *Scenedesmus* est partagé sur une large plage débutant à 200 °C et finissant à 800 °C. La cause de cette allure de profil, est dû à l'hétérogénéité de la composition de la microalgue, qui contient des composés légers qui se volatilisent rapidement (à partir de 200 °C), d'autres sont moyennement volatiles (480 °C) et une dernière fraction lourde qui commence à se décomposer jusqu'à environ 700 °C.

En étudiant l'effet du séchage préalable des biomasses on remarque que le profil de décomposition ne change pas beaucoup en allure. En revanche, il se décale vers la gauche en diminuant les trois températures de repère de la phase de décomposition. De plus, la vitesse de décomposition a augmenté de 9 %. En termes de rendement, il faut avoir un compromis entre l'énergie fournie en séchage, et l'énergie économisée au cours de la pyrolyse.

4. Conclusion

L'analyse thermogravimétrique est une méthode très importante pour comprendre le comportement de décomposition de la biomasse en fonction de la température. Donc, il est important de l'utiliser pour choisir les bons paramètres pour le traitement thermochimique de la biomasse.

En analysant les deux microalgues *Nannochloropsis* et *Scenedesmus*, on constate que la première est plus adaptée à la pyrolyse, car elle présente une décomposition plus homogène sur une plage de température plus restreinte. Le taux de SV, la taille et la forme des particules représentent aussi un atout pour la *Nannochloropsis*.

Le séchage est d'une importance primordiale, car il améliore les paramètres de pyrolyse. Il améliore la décomposition de la biomasse, et augmente la décomposition instantanée.

Conclusion générale

Et perspective

Il est évident que les microalgues présentent une très importante matière première pour le traitement thermo-chimique. Cela est prouvé par les nombreuses études effectuées sur cette problématique. L'étude expérimentale prouve de plus son intérêt par rapport à d'autres biomasses notamment la biomasse lignocellulosique. Mais son inconvénient reste son humidité très élevée. Un autre problème est sa culture et sa récolte. Le problème réside dans le coût qui est très élevé.

Le problème de l'humidité peut être traité par l'utilisation de procédé utilisant une matière humide. La méthanisation est l'un des procédés prometteurs pour les microalgues selon la bibliographie. Mais en passant à l'expérience on rencontre des difficultés techniques, le traitement biologique utilise des bactéries, qui sont très sensibles aux paramètres de réaction de méthanisation et nécessitent un bon suivi, car le moindre dysfonctionnement entraîne l'inhibition des bactéries méthanogènes.

L'autre procédé qui favorise une biomasse humide, qui est la liquéfaction, semble un procédé intéressant pour les microalgues. Les essais au laboratoire ont révélé d'une source prometteuse de la production de la bio-huile. Son rendement était de 80 %, et le rendement énergétique était de la même valeur. A côté de la bio-huile, l'hydrogène est aussi produit avec 12 % molaire sur la totalité des gaz. Et les gaz combustible présentent plus de 14 % en molaire.

L'analyse thermogravimétrique a révélé que *Nannochloropsis* se dégrade à 80 % lors la réaction de pyrolyse, résultat semblable à la liquéfaction. L'excellente dégradation, la dégradation instantanée élevée à température faible et le temps de maintien réduit sont des paramètres qui permettent à cette microalgue d'être une candidate majeure pour un traitement thermo-chimique très efficace.

Dans l'ère du développement durable, on cherche toujours des sources d'énergie qui préserve l'environnement et en même temps soit rentable économiquement pour concurrencer les énergies conventionnelles. Les microalgues peuvent relever ce défi.

Les perspectives qu'on propose touchent en premier plan le côté expérimental, car c'est la clé des résultats fructueux.

On suggère de faire des analyses sur la matière première, surtout la composition élémentaire et l'analyse des lipides, protéines et glucides, et étudier le comportement de la dégradation de la biomasse en fonction de ces paramètres.

L'analyse de l'ATG a révélé que *Nannochloropsis* présentait une meilleure dégradation par rapport à *Scenedesmus*. Malgré son avantage, on a utilisé la deuxième, à cause de sa disponibilité. Donc il est intéressant de refaire la liquéfaction en utilisant la *Nannochloropsis*, qui donnera certainement un meilleur rendement. Il est important aussi de faire une analyse de tous les produits de la liquéfaction, surtout la bio-huile, car il est important de connaître l'effet des paramètres sur sa composition.

Pour la pyrolyse, il est important de faire une étude cinétique de la dégradation de la biomasse issue de l'analyse thermogravimétrique. Car la pyrolyse est considérée comme la clé pour les études de toute conversion thermo-chimique. Pour cela il est important des refaire l'ATG en faisant varier le maximum de paramètres.

Références

- [1] D.P. Chynoweth, J.M. Owens, R. Legrand. Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. *Renewable energy* 22 (2001) 1-8.
- [2] H.B. Goyal, D. Seal, R.C. Saxena. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and sustainable energy reviews* 122 (2008) 504-517.
- [3] A.V. Bridgwater, G.V.C. Peacocke. Fast pyrolysis for biomass. *Renewable and sustainable energy reviews* 4 (2000) 1-73.
- [4] A.V. Bridgwater. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical engineering journal* 91 (2003) 87-102.
- [5] A. Demibraş. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy conversion and management* 42 (2001) 1357-1378.
- [6] S. Yokoyama, K. Jonouchi, K. Imou. Energy production from marine biomass: Fuel cell power generation driven by methane produced from seaweed. *Processings of world academy of science, engineering and technology* 22 (2007) 320-323.
- [7] A. V-Fernández, G. Vargas, N. Alarcón, A. Velasco. Evaluation of marine algae as a source of biogas in a two-stage anaerobic reactor system. *Biomass and bioenergy* 32 (2008) 338-344.
- [8] P.D. Chynoweth. Review of biomethane from marine biomass (2002).
- [9] X. Miao, Q. Wu, C. Yang. Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels. *Journal of analytical and applied pyrolysis* 71 (2004) 855-863.
- [10] T. Minowa, S. Yokoyama, M. Kichimoto, T. Okakurat. Oil production from algal cells of *Dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction. *Fuel* 74 (1995) 1735-1738.
- [11] K. B. Cantrell, T. Ducey, K. S. Ro, P. G. Hunt. Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities. *Biosource Technology* 99 (2008) 7941-7953.
- [12] T. Minowa, S. Sawayama. A novel microalgal system for energy production with nitrogen cycling. *Fuel* 78 (1999) 1213-1215.
- [13] S. Sawayama, T. Minowa, S-Y. Yokoyama. Possibility of renewable energy production and CO₂ mitigation by thermochemical liquefaction of microalgae. *Biomass and Bioenergy* 17 (1999) 33-39.
- [14] A. Hirano, K. Hon-Nami, S. Kunito, M. Hada, Y. Ogushi. Temperature effect on continuous gasification of microalgal biomass: theoretical yield of methanol production and its energy balance. *Catalysis today* 45 (1998) 399-404.
- [15] J. Raynal, J. P. Delgenès, R. Moletta. Two-phase anaerobic digestion of solid wastes by a multiple liquefaction reactors process. *Bioresource technology* 65 (1998) 97-103.
- [16] R. Samson, A. LeDuy. Improved performance of anaerobic digestion of *Spirulina maxima* algal biomass by addition of carbon-rich wastes. *Biotechnology letters* vol 5 N 10 (1983) 677-682.
- [17] R. Samson, A. LeDuy. Detailed study of anaerobic digestion of *Spirulina maxima* algal biomass. *Biotechnology and bioengineering* vol 28 (1986) 1014-1023.

- [18] L. Cheng, L. Zhang, H. Chen, C. Gao. Carbon dioxide removal from air by microalgae cultured in a membrane-photobioreactor. *Separation and purification technology* 50 (2006) 324-329.
- [19] S. Hirata, M. Hayashitani, M. Taya, S. Tone. Dioxide fixation in batch culture of *Chlorella* sp. Using a photobioreactor with a sunlight-collection device. *Journal of fermentation and bioengineering* vol 81 N 5 (1996) 470-472.
- [20] M.S. Rao, S.P. Singh, M.S. Sodha, A.K. Dubey, M. Shyam. Stoichiometric, mass, energy and exergy balance analysis of countercurrent fixed-bed gasification of post-consumer residues. *Biomass and bioenergy* 27 (2004) 155-171.
- [21] T. Minowa, T. Kondo, S.T. Sudirjo. Thermochemical liquefaction of Indonesian biomass residues. *Biomass and bioenergy* vol 14 N 5/6 (1998) 517-524.
- [22] C. Athanasiou, F. Coutelieres, E. Vakouftsi, V. Skoulou, E. Antonakou, G. Marnellos, A. Zabaniotou. From biomass to electricity through integrated gasification/SOFC system-optimization and energy balance. *International journal of hydrogen energy* 32 (2007) 337-342.
- [23] U. Henriksen, J. Ahrenfelds, T.K. Jensen, B. Gobel, F.D. Bentzen, C. Hindsfaul, L.H. Sorensen. The design, construction and operation of a 75 kW two-stage gasifier. *Energy* 31 (2006) 1642-1553.
- [24] L. Gerun. Etude numérique et expérimentale de la valorisation énergétique du bois par gazéification (2007).
- [25] Perry's Chemical Engineering Handbook.
- [26] Y.F. Yang, C.P. Feng, Y. Inamori, T. Maekawa. Analysis of energy conversion characteristics in liquefaction of algae. *Resources, conservation and recycling* 43 (2004) 21-33.
- [27] Hong-Wei Yen, David E. Brune. Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane. *Bioresource technology* 98 (2007) 130-134.
- [28] K.G, Mansary, A.E. Ghaly. Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere. *Bioresource technology* 65 (1998) 13-20.
- [29] K. Raveendran, Anuradda Ganesh. Heating value of biomass and biomass pyrolysis products. *Fuel* vol 75 N° 15 (1996) 1715-1720.
- [30] D. Meier, O. Faix. State of the art of applied fast pyrolysis of lingo-cellulosic materials – a review. *Bioresource technology* 68 (1999) 71-77.
- [31] Paul T. Williams, Serpil Besler. The influence on temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renewable energy* vol 7 N° 3 (1996) 233-250.
- [32] Weimin Peng, Qingyu Wu, Pingguan Tu, Nanming Zhao. Pyrolytic characteristics of microalgae as renewable energy source determined by thermogravimetric analysis. *Bioresource technology* 80 (2001) 1-7.

Annexe

Dosage des sucres totaux

Fixer la température du bain marie à 35 °C

Préparer dans une fiole jaugée une solution mère de glucose à 0,1 g/l. puis des solutions filles pour la courbe d'étalonnage avec les concentrations suivantes : 0,02-0,04-0,06-0,08 et 0,1 g/l.

Prélever le volume V de la suspension microalgale, le mettre dans un tube Centri 15 ml, et compléter avec de l'eau osmosée (3 ‰ NaCl) pour avoir un volume final de 10 ml.

Centrifuger pendant 5 minutes à 6000 rpm (utiliser la centrifugeuse Micro 22 R® avec le rotor 1016).

Eliminer complètement le surnageant à l'aide d'une pipette Pasteur en verre munie d'une tétine.

Introduire 10 ml de l'eau osmosée (3 ‰ NaCl), dans le culot restant afin de laver la biomasse.

Mélanger le culot et l'eau à l'aide d'un vortex à 3000 rpm (quelques secondes).

Centrifuger de nouveau 5 minutes à 6000 rpm.

Eliminer complètement le surnageant à l'aide d'une pipette Pasteur en verre munie d'une tétine.

Introduire de nouveau un volume de 10 ml d'eau osmosée afin de resuspendre le culot lavé. L'échantillon ainsi est prêt pour le dosage des sucres totaux.

Placer sur le portoir 19 tubes (3 pour l'échantillon et 16 pour la série d'étalonnage) et numéroter les de 1 à 19.

Ajouter 0,5 ml de la suspension précédemment préparée dessus dans chacun des 3 tubes de l'échantillon E1, E2 et E3 puis ajouter 0,5 ml de chacune des solutions de la série d'étalonnage préparée dans chacun des 3 tubes de chaque concentration de la série d'étalonnage.

Ajouter 0,5 ml du phénol (50 g/l) dans chacun des 19 tubes.

Ajouter 2,5 ml de H₂SO₄ 98 % (doucement sans en déposer sur les parois) dans le premier tube numéroté 1, et chronométrer 10 minutes exactes, puis mélanger au vortex à 3000 rpm pendant 10 secondes exactes (pour gagner du temps, attendre 30 secondes entre chaque deux tubes, et tous les tubes seront traités de la même façon que le premier tube).

Mettre les tubes au bain marie chauffer au préalable à 35 °C pendant 30 minutes, et la coloration jaunâtre ainsi obtenu est stable pour quelques heures.

Utiliser le spectrophotomètre avec des cuves jetables en PS.

La DO des échantillons et ainsi que de la série d'étalonnage est lue à 483 nm. Faire une ligne de base (calibrage) avec le blanc de la série d'étalonnage préparée.

La courbe représente la concentration en g/l en fonction de la DO. C'est une droite sous la forme $y = a.x$ qui passe par l'origine, et la concentration des ST est donnée alors par : $S.T = a.DO$.

Reference: [Dubois M, Gilles KA, Hamilton JK, Rebers PA, Smith F. 1956 Colorimetric method for determination of sugars and related substances. Anal Chem 28:350-356].

Dosage des protéines

Principe

Le dosage est réalisé selon la méthode Lowry et col (1951). Après réaction du biuret, au cours de laquelle les protéines établissent des liaisons avec l'ion cuivrique en milieu basique, la réduction d'un composé phosphomolybdique-phosphotungstique du réactif de Folin-Ciocalteu par les acides aminés aromatiques donne la coloration bleu-vert finale.

Préparation des échantillons

Un volume de culture est centrifugé 10 min à 6000g. Le culot de biomasse est lavé avec de l'eau. Après une deuxième centrifugation, le culot obtenu est remis en suspension dans un volume d'eau déterminé afin que la concentration en biomasse ne dépasse pas 1g/l.

Le dosage des protéines de la biomasse nécessite une hydrolyse préalable de la biomasse. Pour cela 1 ml de NaOH (2N) est ajouté à 1 ml de la solution de biomasse lavée. Cette hydrolyse alcaline se fait au bain marie à 95°C pendant 15 min. Après refroidissement pendant 30 minutes à température ambiante l'hydrolysate est partiellement neutralisé en ajoutant 1 ml d'HCl (1.6 N). Les débris cellulaires sont éliminés par centrifugation 5 min à 6000g. Une gamme étalon préparée avec de l'albumine de sérum de bovin (BSA) et contenant entre 0 et 1g/l de BSA subit le même traitement que les échantillons.

Réactifs

Réactif de Folin-Ciocalteu dilué au ½

Solution C: proportions en volume 50:1

a) Na_2CO_3 , 20 g/l dans NaOH (0.1 N)

b) CuSO_4 5 g/l dans l'eau distillée

Dosage

1 ml de solution C sont ajoutés à 0.2 ml d'hydrolysate et mélangés. Après 10 min d'incubation 0.1 ml de solution de Folin-Ciocalteu sont ajoutés et mélangés. La coloration se développe en 30 min au noir et la densité optique est lue à 500 nm (JENWAY 6500 Spectrometer). Deux répliques sont réalisés pour moyenner les résultats.

Dosage des lipides (methode de FOLCH modifié)

Concentration de la culture

Prendre un volume de culture pour viser au minimum 5 mg de lipides.

Première centrifugation en flacon de 50 ml pendant 10 minutes à 6000 rpm (3600 g). Éliminer le surnageant puis remettre 3 ml d'eau déminéralisée environ et pipeter pour homogénéiser.

Lavage de chaque flacon avec 1 à 2 ml d'eau déminéralisée. Transfert dans des tubes en verre.

Centrifuger 6 min à 6000 rpm (3600 g). Éliminer l'eau par une pipette Pasteur (si l'élimination est incomplète, le rendement d'extraction chute. Il faut donc refaire une autre centrifugation).

Extraction

Mettre 2 ml de méthanol (casser le culot en soniquant 5 à 10 secondes à 50 % et laisser agir 1 heure. Ajouter 4 ml de CHCl_3 et laisser agir 2 heures. S'il y a séparation cela indique la présence d'eau.

Centrifugation 2 min à 6000 rpm et pipeter pour récupération du surnageant dans un tube en verre.

Deuxième extraction du culot avec 3 ml de mélange $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (2:1) pendant 30 min.

Centrifugation 2 min à 6000 rpm et pipeter pour récupération du surnageant.

Laver avec 2,25 ml d'eau à 0,88 % de KCl pendant 1 min avec agitation. Élimination sommaire de l'eau après décantation (2 min à 6000 rpm) à l'aide d'une pipette Pasteur.

Laver avec 1,5 ml d'un mélange (1:1) CH_3OH /eau à 0,88 % de KCl pendant 1 min avec agitation. Élimination sommaire de l'eau après décantation (2 min à 6000 rpm) à l'aide d'une pipette Pasteur et transfert de la phase inférieure dans un tube en verre propre à l'aide d'une autre pipette car il est impossible d'éliminer le ménisque d'eau supérieur.

Centrifugation pendant 6 min à 6000 rpm et transfert du surnageant dans un tube en verre.

Concentration de la solution sous jet d'air pour obtenir un volume inférieur à 1,5 ml.

Dosage du TAC et des AGVs

Titre alcalimétrique complet

Prélever 50 ml de l'échantillon à analyser, après homogénéisation (retourner 1-15 fois sans bulles).

Mesurer le pH, dans bécher pyrex résistant à la chaleur. Si le pH est inférieur à 4, le TAC = 0. Passer à la mesure des AGVs.

Si le pH est supérieur à 4, procéder au titrage avec l'acide sulfurique.

Titration

Utiliser une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 0,1 N. Faire descendre le pH à 4 à l'aide de l'acide, et noter le volume utilisé.

Le TAC = volume de H_2SO_4 utilisé * 100 = X mg/l $CaCO_3$.

Acides gras volatils

Faire descendre le pH de la solution de TAC à 3,5 à l'aide de l'acide sulfurique. Enlever barreau magnétique et porter la solution à ébullition sous hotte et compter 3 minutes dès ébullition, en gardant la solution en ébullition. Laisser refroidir à température ambiante (au moins 45 minutes).

Remonter le pH à 4 à l'aide d'une solution de soude à 0,1 N. Puis titrer avec la soude jusqu'à faire remonter le pH à 7,

AGV = Volume de soude utilisé * 120.

Calcul du rendement AGV

Le ratio AGV/TAC doit être < 1. Au dessus, cela signifie qu'il y a accumulation d'acides gras.

Tableaux

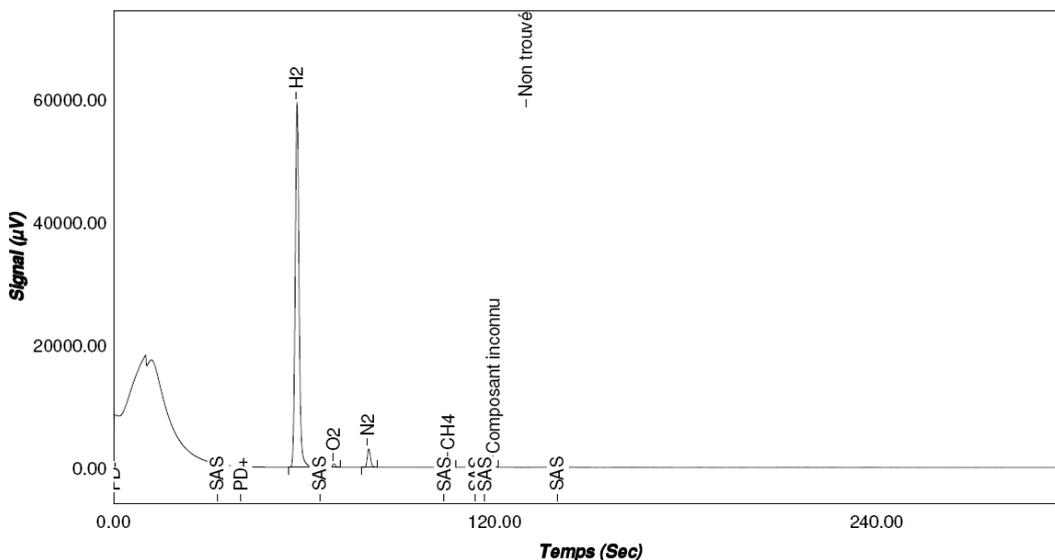
Comptage des bactéries dans les réacteurs

Jour	Nombre de bactéries dans la solution (cell/ml) [évolution (%)]		
	Deux compartiments		Un compartiment
	Premier réacteur	Deuxième réacteur	
0	-	-	-
7	$1,626 \cdot 10^8$	$1,594 \cdot 10^8$	$2,53 \cdot 10^8$
11	$1,563 \cdot 10^8$ [6,17]	$2,69 \cdot 10^8$ [86]	$3,68 \cdot 10^8$ [97]
15			$5,15 \cdot 10^8$ [151]
17	$4,71 \cdot 10^8$ [190]	$7,78 \cdot 10^8$ [388]	
22	$2,244 \cdot 10^8$	$6,36 \cdot 10^8$	$4,69 \cdot 10^8$
26	4,8 g glucose	7,2 g glucose	12 g glucose
28	$3,956 \cdot 10^8$	$8,5 \cdot 10^8$	$6,303 \cdot 10^8$
33	$6,03 \cdot 10^8$	$11,2 \cdot 10^8$	$6,62 \cdot 10^8$
36	$3,93 \cdot 10^8$	$6,05 \cdot 10^8$	$6,3 \cdot 10^8$
39	$1,87 \cdot 10^9$	$9,18 \cdot 10^8$	$8,72 \cdot 10^8$
42	$1,25 \cdot 10^9$	$5,88 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^9$
46	$1,38 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^9$	$1,59 \cdot 10^9$
49	$1,15 \cdot 10^9$	$7 \cdot 10^8$	$1,46 \cdot 10^9$
53	$1,25 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^9$	$1,43 \cdot 10^9$
55	$1,45 \cdot 10^9$	$1,28 \cdot 10^9$	$1,87 \cdot 10^9$

Analyse CPG des gaz de liquéfaction

Dans les figures suivantes, on donne un exemple d'analyse CPG des gaz de liquéfaction. Les figures contiennent le chromatogramme et le tableau des concentrations molaires de chaque colonne d'analyse et L'analyse se fait sur 6 échantillons de gaz, prélevé après la réaction. On analyse tous les prélèvements et on calcul la moyenne de tous les résultats.

Analyse effectuée par: amine



Date d'injection: 18/05/2009 17:52:16
Module A: Molsieve

Paramètres de l'analyseur: Pyrolyse_1

Entrée chauffée : 90°C
Température injecteur : 90°C
Durée de balayage : 20 sec
Temps d'injection : 0 sec
Pression : 28 psi
Detecteur TCD: ON
Fréquence: 50Hz

Température de colonne : 100 °C
Temps BF : 10 sec
Durée d'analyse : 300 sec
Range: auto

Information Echantillon

Nom: amine
Type d'analyse: Echantillon

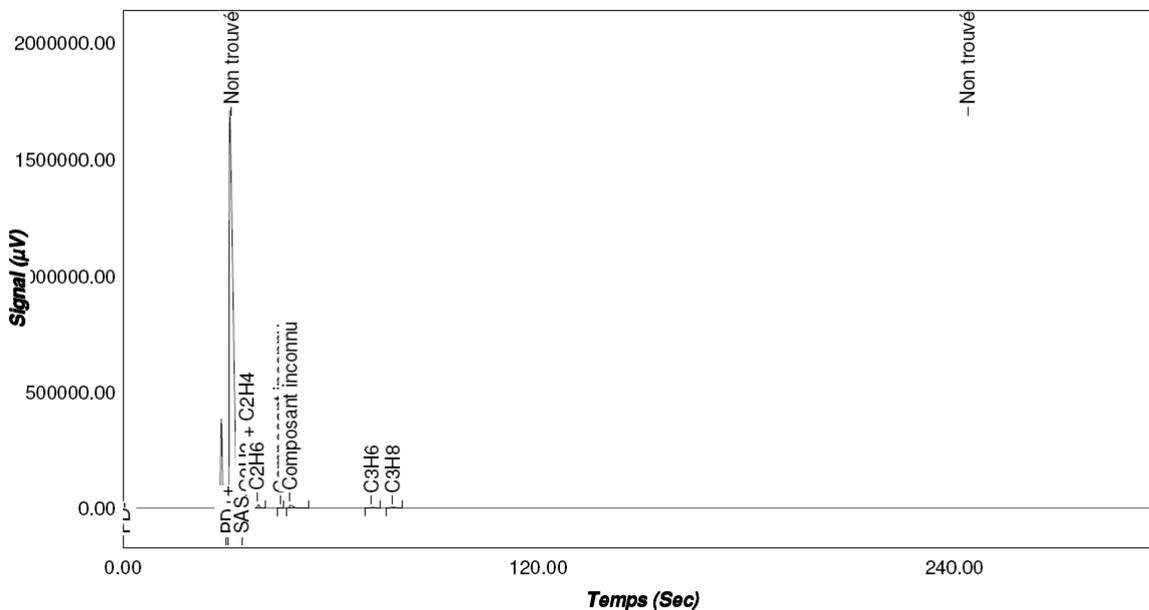
Paramètres d'intégration

Temps (Sec)	Type	Valeur
0.0	Largeur de pic absolue (s)	0.5000
0.0	Sensibilité de pente (µV/s)	5.0000
0.00	Détection pic	Off
33.00	Sensibilité de pente (µV/s)	5.0000
40.00	Détection pic	On
65.23	Sensibilité de pente (µV/s)	1.0000
104.04	Sensibilité de pente (µV/s)	1.0000
114.00	Sensibilité de pente (µV/s)	5.0000
117.00	Sensibilité de pente (µV/s)	3.0000
139.57	Sensibilité de pente (µV/s)	5.0000

Composants:

ID Pic	Composé	TR (Sec)	Surface de pic (µV/s)	Concentration	Unités
001	H2	57.602	84341.59	12.662298	%
002	O2	69.172	616.70	0.923902	%
003	N2	80.099	3543.02	6.382185	%
004	CH4	105.176	1123.50	0.929596	%

Analyse effectuée par: amine



Date d'injection: 18/05/2009 17:52:16
 Module B: PLOTQ

Paramètres de l'analyseur: Pyrolyse_1

Entrée chauffée : 90°C
 Température injecteur : 90°C Température de colonne : 75°C
 Durée de balayage : 20 sec
 Temps d'injection : 50 sec Durée d'analyse : 300 sec
 Pression : 25 psi
 Détecteur TCD: ON Range: auto
 Fréquence: 50Hz

Information Echantillon

Nom: amine
 Type d'analyse: Echantillon

Paramètres d'intégration

Temps (Sec)	Type	Valeur
0.0	Largeur de pic absolue (s)	0.5000
0.0	Sensibilité de pente (µV/s)	1100.0000
0.00	Détection pic	Off
29.75	Forcer toute ligne de base	On
30.67	Détection pic	On
34.69	Sensibilité de pente (µV/s)	5.0000

Composants:

ID Pic	Composé	TR (Sec)	Surface de pic (µV/s)	Concentration	Unités
001	CO2	Non tro	Non trouvé	0.000000	%
002	C2H2 + C2H4	35.968	6606.86	0.233793	%
003	C2H6	39.025	11247.22	0.334118	%
004	Composé inconnu	45.615	472.05	472.048100	%
005	Composé inconnu	48.264	18215.22	18215.221700	%
006	C3H6	71.987	6252.16	0.159710	%
007	C3H8	77.783	9854.84	0.234820	%
008	C4H10	Non tro	Non trouvé	0.000000	%